

Patrícia Bodanese Prates

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, TÉRMICAS E
FOTOTÉRMICAS DE LIGAS DO SISTEMA Cr-Ge
PRODUZIDAS POR MECANOSSÍNTESE**

Dissertação apresentada como parte integrante dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre junto ao programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Orientador: Prof. Dr. João Cardoso de Lima
Co-Orientador: Prof. Dr. Claudio Michel Poffo

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Prates, Patricia Bodanese

Propriedades estruturais, térmicas e fototérmicas de
ligas do sistema Cr-Ge produzidas por mecanossíntese /
Patricia Bodanese Prates ; orientador, João Cardoso de
Lima ; coorientador, Claudio Michel Poffo. -
Florianópolis, SC, 2015.

136 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. mecanossíntese.
3. sistema Cr-Ge. 4. Cr₃Ge. 5. ligas nanoestruturadas. I.
Lima, João Cardoso de. II. Poffo, Claudio Michel . III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Patrícia Bodanese Prates

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, TÉRMICAS E
FOTOTÉRMICAS DE LIGAS DO SISTEMA Cr-Ge
PRODUZIDAS POR MECANOSSÍNTESE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 18 de dezembro de 2015.

Prof. Antonio Pedro Novaes, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. João Cardoso de Lima, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Claudio Michel Poffo, Dr.
Co-orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Kleber Daum Machado, Dr.
Universidade Federal do Paraná

Prof. Carlos Renato Rambo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Paulo Antonio Pereira Wendhausen, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

*Dedico este trabalho
a todas minhas crianças, de
casa e do laboratório.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço de coração à Professora Ana Maria Maliska, por todo incentivo e apoio durante todos esses anos.

Agradeço ao professor orientador João Cardoso de Lima por ter me aceitado como orientanda e principalmente por todos ensinamentos de Difração de Raios X, todo tempo e toda paciência empenhados desde muito antes desse trabalho começar.

Ao professor co-orientador Claudio Michel Poffo, agradeço por toda ajuda e orientação desde o início do trabalho experimental e, principalmente, nos últimos meses, na elaboração da parte escrita.

Aos membros da banca examinadora, professores Kleber Daum Machado, Paulo Wendhausen, Carlos Renato Rambo, agradeço pela disponibilidade e contribuições. Da mesma forma, agradeço aos membros suplentes professores Alexandre Lago e Ana Maria Maliska.

Ao Sr. Rogério Campos agradeço pela atenção, paciência e disponibilidade em resolver todos os problemas no decorrer desse curso.

Ao colega Ailton Ferreira da Silva agradeço por toda amizade e parceria. Esse trabalho não teria sido concluído sem a sua ajuda.

Aos meus pais, Ely e Iole, aos meus sogros, Norma e Edgar, à Dinda Eunice (in memoriam) e à Carmem, pelas oportunidades proporcionadas.

Também tenho muito a agradecer a amigas queridas que tanto me incentivaram a voltar a estudar: Claudia Kniess, Misleine de Castro, Fabíola Balzan e, em especial, Tatiana Bendo, que sempre me ofereceu o ombro amigo nos melhores e nos piores momentos, além de todas sugestões, correções e conselhos. Aos demais colegas e amigos que de uma forma ou de outra colaboração para a realização desse trabalho, Thaise e André, Keli, Francielly, Sabrina, Luiz Eloi, Euclides, Keila, Juliano, Deise, Eliana, D. Marli, Gisele, Gustavo, Rose, Nilce e Carmelita.

Aos professores Humberto Gracher Riella e Marcio Fredel, agradeço a oportunidade de prosseguir com o doutorado.

Às crianças de casa, Junior, Pedro Henrique, Luís Felipe e Luís Gustavo, por aguentar meu mau humor diário, e às do laboratório, Bruno, José, Luana, Letícia, Luise, Laura, Francisco, Francisco Vicente, por amenizá-lo, com tanto carinho e alegria. Em especial, agradeço ao Francisco Vicente (o caçulinha), que além de todo carinho e parceria, colaborou muito na finalização desse trabalho.

*“Saber muito não lhe torna inteligente.
A inteligência se traduz na forma com
que você recolhe, julga, maneja e, sobretudo,
onde e como aplica esta informação.”*

Carl Sagan

RESUMO

A liga binária nanoestruturada Cr_3Ge foi produzida através da técnica de moagem mecânica ou mecanossíntese, e suas propriedades estruturais e térmicas foram monitoradas ao longo do processo. Modelo termodinâmicos foram realizados para determinar uma estequiometria (faixa estequiométrica) para a qual o caráter cristalino da amostra era esperado. A evolução estrutural de formação da liga em função do tempo de moagem foi seguida através das técnicas de difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia de absorção fotoacústica (PAS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Medidas de DRX mostraram que inicialmente formou-se uma solução sólida de Ge na rede do Cr, e a partir de 10 horas de moagem uma nova fase cristalina foi identificada, a $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$. Provavelmente, essa nova fase surgiu devido à instabilidade da solução sólida, que teria atingido o limite de solubilidade, aliada à crescente quantidade de energia cinética aplicada ao sistema. Uma fase amorfa foi detectada por análises de DSC a partir de 5 horas de moagem, com crescimento até 15 horas, quando foi atingido o máximo de variação de entalpia do pico de cristalização. A partir de 20 horas de moagem, tanto a fase amorfa quanto a fase metaestável $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ deram origem à fase Cr_3Ge , termodinamicamente estável. A partir de 32 horas, toda a fase amorfa também havia sido transformada, restando somente Cr_3Ge . Nesse tempo de moagem o tamanho de cristalito (D) obtido para a fase Cr_3Ge foi 91,5 Å com microdeformação (ϵ) de 0,516%. A difusividade térmica (α) foi determinada como 0,0549 cm^2/s . A amostra foi então submetida a dois tratamentos térmicos consecutivos, 550°C e 800°C, a fim de eliminar os defeitos da estrutura nanométrica formada, além de promover crescimento de grãos (cristalitos). Os efeitos estruturais e térmicos causados pelo tratamento térmico foram avaliados, através de medidas DRX e PAS. Foram obtidos os valores de $D = 321,5 \text{ Å}$, $\epsilon = 0,086 \%$ e $\alpha = 0,0895 \text{ cm}^2/\text{s}$. Observou-se um aumento no grau de cristalinidade da fase Cr_3Ge , bem como aumento no valor da difusividade térmica das amostra tratada. O índice de mérito calculado para 32 horas de moagem ($ZT = 0,0633$) diminuiu com o tratamento térmico para $ZT = 0,0440$.

Palavras chaves: moagem mecânica, mecanossíntese, difração de raios X, ligas binárias nanoestruturadas, sistema Cr-Ge.

ABSTRACT

The Cr_3Ge binary alloy was produced via the mechanical milling or mechanosynthesis technique, and its thermal and structure proprieties were monitored throughout the process. Thermodynamic calculations were conducted to determine the stoichiometry (stoichiometric zone) in which the crystalline quality of the sample was expected. The structural evolution of formation of the alloy due to the milling time was followed/analyzed via the x-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), photoacoustic spectroscopy (PAS) and scanning electron microscopy (SEM). XRD measurements showed an initial formation of a solid solution of Ge in the Cr lattice, and after 10 hours of milling a new crystalline phase was identified, the $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$. Probably, this new phase appeared because of the solid solution instability, which would have reached the solubility limit, combined to the growing quantity of kinetic energy applied to the system. An amorphous phase was detected via DSC analysis after 5 hours of milling, increasing until 15 hours, when it reached the maximum enthalpy variation of the crystallization peak. After 20 hours of milling, both the amorphous phase and the metastable $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ phase generated the Cr_3Ge phase, thermodynamically stable. After 32 hours, all the amorphous phase had also been transformed, with only Cr_3Ge left. After this grinding time, the crystallite size (D) obtained for the Cr_3Ge phase was $91,5 \text{ \AA}$ with $0,516\%$ of microdeformation (ϵ). The thermal diffusivity (α) was determined as $0,0549 \text{ cm}^2/\text{s}$. Two consecutive heat treatments, 550°C and 800°C , were then applied to the sample, in order to eliminate the defects of the formed nanometric structure, in addition to further the grain growth (crystallites). The thermal and structure defects caused by the heat treatment were evaluated, via XRD and PAS measurements. The values $D = 321,5 \text{ \AA}$, $\epsilon = 0,086\%$ and $\alpha = 0,0895 \text{ cm}^2/\text{s}$ were obtained. An improvement of the crystallinity grade of the Cr_3Ge phase was observed, in addition to the growth in the thermal diffusivity value of the treated samples. The merit index calculated for 32 hours of milling ($ZT = 0,0633$) decreased to $ZT = 0,0440$ with the thermal treatment.

Key-words: mechanical milling, mechanical synthesis, x-ray diffraction, nanostructured binary alloys, Cr-Ge system.

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

BPR: ball-to-powder weight ratio
 c_p : Calor específico
D: Tamanho médio dos cristalitos
 d_{hkl} : Distância Interplanar
DRX: Difração de raios X
DSC: Differential scanning calorimetry
f: Frequência de modulação
 f_c : Frequência de corte
 f^2 : Fator de dispersão média quadrada
FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure
GOF: Godness of fitting
h, k e l: Índices de Miller
ICDD: International Center for Diffraction Data
ICSD: Inorganic Crystal Structure Database
JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standardization
K: Condutividade térmica
 l_s : Espessura
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
OPC: Open photoacoustic cell
PAS: Photoacoustic absorption spectroscopy
PDF: Powder Diffraction File
 S : Amplitude do sinal fotoacústico
S: Coeficiente Seebeck
SI: Solução ideal
T: Temperatura
TT1: tratamento térmico 1: 500 °C por 3 horas
TT2: tratamento térmico 2: 800 °C por 1 horas
ZT: Figura de mérito
 α : Difusividade térmica
 ϵ : Microdeformação
 δ : Condutividade elétrica
 ρ : Densidade
 Φ_{ph} : Fase do sinal fotoacústico

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Modelo bi-dimensional de um sólido nanocristalino. Os círculos pretos e brancos representam as componentes cristalina e interfacial, respectivamente.	8
Figura 2.2 Diagrama de Fases do sistema Cr-Ge.	11
Figura 2.3 Célula unitária da fase Cr ₃ Ge. Átomos de Ge em amarelo, Cr em azul. Dois ângulos de observação.	14
Figura 2.4 Célula unitária da fase Cr ₁₁ Ge ₁₉ . Átomos de Ge em amarelo, Cr em azul.	14
Figura 2.5 Representação das fases envolvidas durante o processo de síntese utilizando síntese mecânica.	19
Figura 2.6 Energia livre de Gibbs versus excesso de volume para a estabilização dos elementos W e Y.	22
Figura 2.7 Excesso de energia livre de Gibbs versus excesso de volume a 300 K para a solução ideal Cr ₇₅ Ge ₂₅ e para Cr e Ge na forma nanométrica.	26
Figura 3.1 a) Moinho de alta energia SPEX 8000 utilizado no processo, b) recipiente cilíndrico e as esferas de aço.	27
Figura 3.2 Ilustração esquemática de padrões de difração (a) para um cristal perfeito; (b) para um cristal real.	29
Figura 3.3 Ilustração de um conjunto para experimento de PAS.	36
Figura 4.1 Difratoograma de raios X do semimetal puro em pó Germânio, antes do início da moagem, mostrando a presença de 2% de óxido de Germânio.	39
Figura 4.2 Difratoograma de raios X do metal puro em pó Cromo, antes do início da moagem.	40
Figura 4.3 Padrões DRX em função do tempo de moagem.	42
Figura 4.4 Padrões DRX para 5, 10 e 15 horas de moagem.	44
Figura 4.5 Simulação do padrão DRX correspondente 5 horas de moagem.	45
Figura 4.6 Simulação do padrão DRX correspondente a 10 h de moagem.	45
Figura 4.7 Simulação do padrão DRX correspondente a 15 horas de moagem.	46
Figura 4.8 Variação do parâmetro de rede do Cromo em função do tempo de moagem.	47

Figura 4.9 Variação do tamanho médio de cristalito do Cromo em função do tempo de moagem.	48
Figura 4.10 Microdeformação do Cromo em função do tempo de moagem.	49
Figura 4.11 Variação do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da fase Cr ₃ Ge em função do tempo de moagem.	51
Figura 4.12 Simulação do padrão DRX correspondente a 32 horas de moagem.	52
Figura 4.13 Variação do fluxo de calor em função da temperatura da amostra Cr ₇₅ Ge ₂₅ com 5, 10, 15, 20, 27, 29 e 32 horas de moagem.	53
Figura 4.14 Variação de entalpia em função do tempo de moagem para amostras moídas por 5, 10, 15, 20, 27 e 29 horas.	55
Figura 4.15 Temperatura de pico de cristalização em função do tempo de moagem. Equações de ajustes exponenciais.	56
Figura 4.16. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Cr ₇₅ Ge ₂₅ moída por 10 horas.	59
Figura 4.17. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Cr ₇₅ Ge ₂₅ moída por 20 horas.	60
Figura 4.18. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Cr ₇₅ Ge ₂₅ moída por 32 horas.	61
Figura 4.19. DRX da amostra moída por 32 horas e tratada termicamente a 500 °C por 3 horas e 800 °C por 1 hora.	62
Figura 4.20. Refinamento Rietveld da amostra moída por 32 horas e tratada termicamente a 500 °C por 3 horas.....	63
Figura 4.21. Refinamento Rietveld da amostra moída por 32 horas e tratada termicamente a 800 °C por 1 hora.	64
Figura 4.22. Sinal fotoacústico para a amostra moída por 32 horas.....	67
Figura 4.23. Fase fotoacústica para a amostra moída por 32 horas.....	68
Figura 4.24. a) lnS contra \sqrt{f} ; b) Φh (em radianos) contra \sqrt{f} para a amostra moída por 32 horas.	69
Figura 4.25. a) logS contra log f e b) Φh (em radianos) contra f para a amostra moída por 32 horas.	70
Figura 4.26. a) logS contra log f e b) Φh (em radianos) contra f para a amostra tratada termicamente em 500 °C por 3 horas.....	72
Figura 4.27. a) logS contra log f e b) Φh (em radianos) contra f para a amostra tratada termicamente em 800 °C por 1 hora.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Valores da energia de ativação (E_a) e o excesso de volume ($\Delta V_{IS} = \Delta V/V_0$) para diferentes soluções ideais de Cr e Ge a 300, 323, e 373 K.....	25
Tabela 4.1 Fases cristalinas identificadas nos difratogramas das figuras ...	43
Tabela 4.2 Parâmetros de redes refinados, tamanho médio de cristalito e microdeformação para os padrões DRX no intervalo de 0 a 15 horas de moagem.	47
Tabela 4.3 Tamanhos médios de cristalito para a fase Cr_3Ge e microdeformação, com critérios de qualidade dos ajustes.....	50
Tabela 4.4 Valores de temperatura de pico e variação da entalpia obtidos dos gráficos DSC em função do tempo de moagem.	54
Tabela 4.5 Parâmetro de rede, tamanhos de cristalito e microdeformação da fase Cr_3Ge , calculados para a amostra moída por 32 horas e tratada termicamente a 500 °C por 3 horas (TT1) e 800 °C por 1 hora (TT2).	65
Tabela 4.6 Valores de difusividade térmica α obtidos através das medidas de PAS e do índice de mérito ZT da fase Cr_3Ge recém produzida (amostra com 32 horas de moagem) e após os dois tratamentos térmicos consecutivos (TT1 e TT2).	74

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 Dados estruturais dos cristais Cr-Ge com os respectivos números de referência ICDD-JCPDS e ICSD.....	12
Quadro 4.1 Valores referentes ao ajuste matemático das duas curvas da figura 4.14.	56
Quadro 4.2 Valores referentes ao ajuste matemático das duas curvas da figura 4.15.	57

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	1
2.FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Materiais Sólidos	5
2.1.1 Materiais Nanoestruturados	6
2.2 Materiais termoelétricos:	9
2.3. Sistema Cr-Ge.....	11
2.3.1 Liga Cr_3Ge	13
2.3.2 Liga $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$	14
2.4 Mecanossíntese	16
2.5 Modelo termodinâmico	21
2.5.1 Modelo termodinâmico aplicado ao sistema Cr-Ge	23
3.MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Preparação da liga Cr_3Ge	27
3.2 Caracterização	28
3.2.1 Difração de raios X	28
3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura	32
3.2.3 Espectroscopia Fotoacústica	33
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	37
3.2.5 Tratamento térmico	38
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Caracterização dos pós precursores Cr e Ge.....	39
4.2.1 Difração de raios X	41
4.2.2 DRX para moagem entre 0 e 15h.....	43
4.2.3 DRX para moagem entre 20 e 32 horas.....	49
4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura	53
4.4 Microscopia eletrônica de varredura	58

4.5 Resultados de DRX para a amostra moída por 32h e tratada termicamente.....	62
4.6 Resultados de Espectroscopia de Absorção Fotoacústica.....	66
CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS	79
ANEXO A	87
ANEXO B	88
ANEXO C	106
ANEXO D	109
ANEXO E	110
ANEXO F	113

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas da atualidade está relacionado à energia, tanto na crescente demanda, quanto na distribuição da mesma. Dispositivos termelétricos têm sido desenvolvidos como uma alternativa para o aproveitamento de energia com redução dos problemas ambientais. São silenciosos e podem ser construídos em tamanhos bem reduzidos.

Em outra perspectiva, nas últimas décadas ocorreu um intenso desenvolvimento na indústria eletrônica. Como exemplos, pode-se citar a velocidade de processamento de dados e a diminuição de tamanho dos componentes eletrônicos. Parte destas mudanças está relacionada com o maior entendimento das propriedades físicas dos elementos semicondutores, os quais são envolvidos nos processos de transferência e processamento de dados (LEE, 1999). Entre 1950 e os primeiros anos da década de 70, a eletrônica foi a principal responsável pela crescente demanda de germânio, até a substituição pelo silício com propriedades elétricas superiores, devido à sua abundância e custo reduzido. Materiais com propriedades supercondutoras são também de grande interesse tecnológico. (RUSSEL, 1981; LEE, 1999). Germanetos de metais de transição têm uma potencial importância no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, como contatos para substratos de silício em dispositivos semicondutores. (ZAREMBO et al., 2001). Os germanetos do tipo Nb_3Ge , V_3Ge e Cr_3Ge são isomorfos com os silicetos V_3Si , Cr_3Si e Mo_3Si . Esta similaridade de composição e estrutura é de especial interesse nas aplicações eletrônicas. (BONDAREV; SAMSONOV, 1964; SAUR OYA, 1979).

Por outro lado, a descoberta do enorme potencial técnico e econômico dos materiais nanocristalinos e nanoparticulados levou o setor industrial e a comunidade científica a investir no seu desenvolvimento (SURYANARAYANA, C, 2001). A maioria das propriedades mecânicas e físicas dos materiais nanométricos é distinta dos seus similares convencionais. A síntese desses materiais e o controle das suas propriedades representam o início de uma nova era científica. (GLEITER, 2000).

Um grande número de trabalhos tem sido dedicado ao desenvolvimento de técnicas de síntese e produção de materiais

nanoestruturados e nanoparticulados de forma a permitir o desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis para a sua produção (LIMA, DE; SILVA; et al., 2002; KUMAR et al., 2003; ZHANG, 2004). Os materiais nanoestruturados podem ser preparados por diversos processos: solidificação rápida, deposição por plasma, deposição por feixe molecular epitaxial, deposição por sputtering, dentre outros. O método da moagem de alta energia é um dos métodos mais empregados atualmente para a produção de metais e ligas metálicas nanoestruturadas devido a sua capacidade de produzir grandes quantidades de materiais empregando equipamentos relativamente simples e à temperatura ambiente (LIMA, DE; SILVA; et al., 2002; ZHANG, 2004).

A moagem mecânica de alta energia, ou síntese mecânica, ou ainda mecanossíntese, se baseia na diminuição do tamanho de cristallitos para valores menores que 100 nm, por meio de deformação plástica (choques mecânicos utilizando moinhos de altas energias). Além da síntese de fases nanocristalinas, a moagem mecânica também permite a obtenção de fases amorfas (BONETTI et al., 1993; MA; ATZMON, 1993; QUAN et al., 1993; SUZUKI; FUKUNAGA, 1993; WAGNER; BOLDRICK, 1993; LIMA, DE et al., 2000, 2006, 2013; LIMA, DE; TRICHÊS; et al., 2002; LIMA, DE; JERÔNIMO; et al., 2007). Recém-produzidos, esses materiais apresentam grande quantidade de defeitos, que podem ser minimizados por tratamento térmico. Nanomateriais produzidos em pó por moagem mecânica podem facilmente ser sinterizados, mantendo sua microestrutura no formato massivo (bulk).

Este grupo de pesquisa (LSCM) tem produzido materiais nanoestruturados, amorfos e soluções sólidas através da técnica de moagem mecânica há vários anos. A cristalinidade das fases tem sido prevista termodinamicamente em função da relação estequiométrica entre os metais (FECHT et al., 1990; LIMA et al., 2000).

O sistema Cr-Ge, tem sido muito estudado ao longo das últimas décadas (BONDAREV; SAMSONOV, 1964; ZAGRYAZHSKII et al., 1966; DAVER et al., 1972; GODAT; FESCHOTTE, 1980; GOKHALE; ABBASCHIAN, 1986; RIJN, VAN; ALBERTS, 1986; CAILLAT et al., 1997; ZAREMBO et al., 2001; JANDL; RICHTER, 2010; KATKAR et al., 2011). Este sistema apresenta compostos com possíveis propriedades termoelétricas ($\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$) (CAILLAT et al., 1997), e prováveis supercondutores

(Cr₃Ge) (BONDAREV; SAMSONOV, 1964; SHARMA et al., 2008). Porém, percebeu-se escassez na literatura de trabalhos envolvendo a produção de ligas do sistema Cr-Ge no formato nanoestruturado. Ao nosso melhor conhecimento, essas ligas ainda não haviam sido produzidas por mecanossíntese.

Desta forma, esta dissertação de mestrado teve como objetivo geral a síntese da liga nanocristalina Cr₃Ge, propondo a mecanossíntese como uma alternativa simples e de baixo custo para a produção destes materiais nanométricos, tanto em pequena quanto em larga escala, utilizando a mecanossíntese, bem como o estudo das suas propriedades físicas.

Foi aplicado o modelo termodinâmico proposto por (LIMA et al., 2000) a fim de prever o caráter amorfo ou cristalino de ligas do sistema Cr – Ge em função da estequiometria dos elementos. Por Difração de raios X (DRX), associada ao Método de Rietveld (MR), buscou-se acompanhar a transformação de fases ao longo do processo de moagem, determinando o tamanho médio dos cristalitos, a microdeformação, os parâmetros de rede além de quantificar as fases cristalinas identificadas.

Por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), buscou-se estudar as propriedades térmicas e a estabilidade da liga Cr₃Ge, e avaliar a presença de fase amorfa através da variação de entalpia do pico de cristalização dos termogramas.

Por Espectroscopia Fotoacústica (PAS), foram estudadas as propriedades fototérmicas da liga formada determinando a difusividade térmica e o estimando o índice de mérito da fase Cr₃Ge, ao final do processo de moagem e após tratamento térmico.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Materiais Sólidos

Os materiais sólidos podem ser classificados em função da sua estrutura em dois grupos, a saber:

- 1) materiais amorfos, que possuem apenas ordem atômica local de curto alcance (primeiros vizinhos) e podem apresentar propriedades muito distintas dos cristalinos;
- 2) materiais cristalinos, que possuem uma ordem atômica de longo alcance, ou seja, seus átomos ou moléculas estão organizados num padrão tridimensional, chamado de estrutura cristalina.

Um cristal ideal, ou perfeito, apresentaria uma estrutura tridimensional perfeita. Do ponto de vista termodinâmico, um cristal perfeito é um sólido livre de defeitos estruturais fora do equilíbrio, apresentando a menor energia livre de Gibbs. O crescimento destes cristais é impossível na natureza, (LEE, 1999) ou mesmo em sínteses extremamente controladas em laboratórios.

Um sólido cristalino real consiste geralmente em uma matriz de cristais individuais muito pequenos, deformados por estarem empacotados entre outros também deformados. As várias irregularidades internas de um cristal são chamadas defeitos. Os defeitos de cristal incluem defeitos lineares, também chamados deslocamentos ou discordâncias, defeitos planares ou interfaciais, representados pelos contornos de grão, superfícies externas, contornos de macla, falhas de empilhamento e contornos de fases, e os defeitos pontuais, que incluem lacunas (vacâncias), átomos de outro elemento em posições substitucionais ou intersticiais, e centros de impurezas e dopantes. Os defeitos pontuais substitucionais ou intersticiais em metais dão origem às ligas metálicas ou soluções sólidas, que são o objeto desse estudo. (LEE, 1999)

A estrutura de um sólido influencia diretamente nas suas propriedades, tanto mecânicas quanto elétricas, óticas e físico-químicas. As propriedades físicas de cristais com defeitos apresentam desvios em relação às medidas para os cristais perfeitos. Esses desvios são maiores

quanto maior for a concentração de defeitos. Uma variação também é verificada na energia livre de Gibbs, pois centros de defeitos armazenam energia em sólidos. Essas diferenças são interessantes sob o ponto de vista tecnológico de diferentes maneiras. Por exemplo, a tensão necessária para deformar plasticamente um metal que apresenta discordâncias é consideravelmente menor que a esperada teoricamente para um cristal perfeito (REED-HILL, 1973).

De uma maneira geral, uma deformação plástica a frio aplicada a um sólido cristalino gera ou aumenta a quantidade de defeitos dos seus cristais. O aumento de defeitos aumenta o limite de escoamento do material até um certo ponto, quando o excesso desses defeitos ocasiona o encruamento, ou aumento da sua dureza (REED-HILL, 1973). Também ocorre quebra dos grãos, com aumento dos contornos, e diminuição do tamanho de partículas e dos cristalitos. O principal efeito do aumento de defeitos é o aumento da quantidade de energia armazenada pelos cristais (LIMA, DE et al., 2000). Um recozimento pode ser aplicado para reverter a quantidade de defeitos gerada pela deformação plástica, liberando a energia armazenada, e levando as propriedades físicas e mecânicas a retornar a valores próximos dos originais. A eficiência do recozimento depende da temperatura e do tempo em que o sólido fica submetido ao processo (REED-HILL, 1973).

2.1.1 Materiais Nanoestruturados

O conceito de nanomateriais foi introduzido por Richard P. Feynman em sua palestra para a Sociedade Americana de Física, Pasadena, em 1959, “There’s Plenty of Room at the Bottom” (DREXLER, 1987).

Porém, somente em meados da década de 80, surgiu a nova classe de materiais chamada de nanocristalinos, caracterizados por ter os diâmetros dos cristalitos ou pelo menos uma de suas dimensões menores que 100 nm (GLEITER, 2000). Recentemente os materiais cristalinos vêm sendo divididos em duas subclasses: i) submicrométrica, com tamanho de cristalito entre 100 e 300 nm e ii) nanocristalina, com tamanho de cristalito inferior a 100 nm (TJONG; CHEN, 2004).

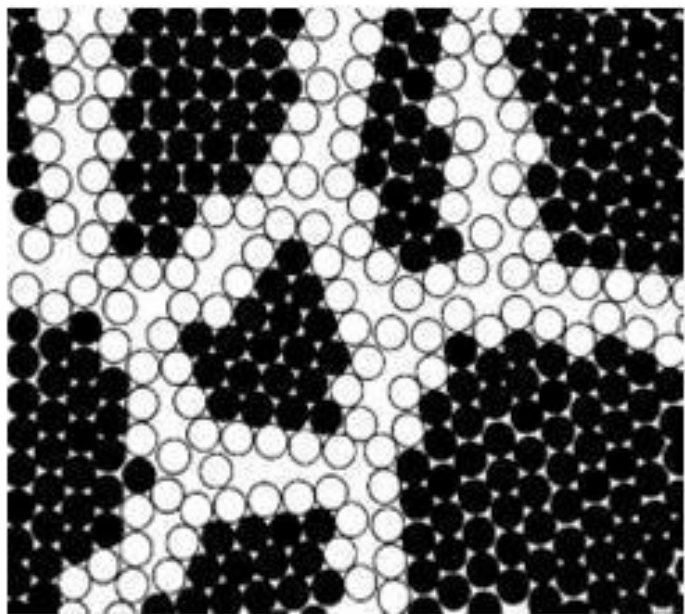
As propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas, térmicas e ópticas dos materiais dependem diretamente do tamanho, estrutura e composição química dos seus cristalitos. Assim, os materiais nanoestruturados podem apresentar mudanças significativas nessas propriedades em relação aos similares convencionais microestruturados. Por exemplo, nanocristais de ouro menores que 5 nm, podem se fundir a 300 °C, enquanto que na forma massiva o ouro funde-se a 1063 °C (TJONG; CHEN, 2004). A solubilidade de H em Pd nanocristalino é de 10 a 100 vezes maior que em um monocristal (GLEITER, 1990). A literatura também mostra que a formação de soluções sólidas de Ag/Fe e Cu/Fe só é possível no estado nanocristalino. O aumento do calor específico com temperatura é mais intenso para nanomateriais que para policristais (GLEITER, 1990). Novos produtos baseados em nanociência vêm sendo desenvolvidos para aplicações em medicina, odontologia, ciências da computação, engenharia de materiais, farmacologia, na indústria automobilística e aeroespacial, entre outras.

Os materiais nanoestruturados de maior interesse industrial são os sintetizados em baixa temperatura e que podem ser produzidos de diferentes maneiras. Uma forma de se obter esses materiais é introduzir uma grande densidade de defeitos, de tal modo que uma grande quantidade de átomos (50% ou mais) localizados nos cristalitos seja deslocada para os contornos dos grãos, diminuindo assim o tamanho dos mesmos. Dependendo do método de fabricação utilizado para sintetizar os nanomateriais, diferentes tipos de defeitos podem ser introduzidos (SURYANARAYANA, C, 2001).

Do ponto de vista estrutural, nanomateriais são descritos por duas componentes: uma chamada de cristalina, formada por cristalitos de dimensões menores que 100 nm e que possuem a mesma estrutura da forma massiva do material, e outra chamada de interfacial, que é formada pelos átomos localizados nas regiões de interfaces, nos contornos de cristalitos e nos outros tipos de defeitos pontuais e linhas. O número de átomos é similar em ambas as componentes. A componente interfacial, mostra uma distribuição de distâncias interatômicas sem distância preferencial entre os vizinhos. Esta característica torna sua interpretação física uma questão ainda em aberto. Um modelo teórico a descreve como uma solução sólida de átomos (LIMA, DE et al., 2000) e outro a descreve como similar a um

gás de átomos (GLEITER, 1995). A estrutura da componente interfacial dos nanomateriais depende da técnica de produção utilizada para a síntese dos mesmos além das forças de ligação interatômica e da desorientação relativa dos cristais adjacentes. A figura 2.1 mostra uma representação esquemática bidimensional de um material nanocristalino.

Figura 2.1 Modelo bi-dimensional de um sólido nanocristalino. Os círculos pretos e brancos representam as componentes cristalina e interfacial, respectivamente.



(GLEITER, 2000)

A componente interfacial pode ser tratada termodinamicamente como uma segunda fase (FECHT et al., 1990). Um modelo foi desenvolvido para descrever as propriedades termodinâmicas dos contornos de grão como uma função única do excesso de volume no contorno em comparação a um monocristal. Estes parâmetros podem ser

usados para descrever as propriedades dos materiais nanocristalinos incluindo densidade, propriedades de transporte, resistividade, entre outros (LIMA, DE et al., 2000).

De uma maneira geral, as numerosas interfaces existentes nos nanomateriais fornecem uma elevada densidade de caminhos curtos de difusão e a difusividade atômica pode ser 14 a 20 ordens de grandeza maior do que em policristais de mesma composição química, o que pode explicar as diferenças nas propriedades dos materiais nanoestruturados em relação aos similares convencionais.

O estudo da relação entre componente interfacial e propriedades físicas, é objeto intenso de estudo da comunidade científica, visando produzir novos materiais com propriedades desejadas. A manipulação da componente interfacial através de tratamento térmico, por exemplo, é uma alternativa para gerar novos sólidos com estruturas e propriedades desejadas para aplicações específicas.

2.2 Materiais termoeletricos:

Efeitos termoeletricos são fenômenos relacionados com o fluxo simultâneo de calor e corrente elétrica em um sistema. Um desses efeitos é chamado de efeito Seebeck, que é a produção de uma diferença de potencial entre duas junções de condutores (ou semicondutores) de materiais diferentes a diferentes temperaturas (força eletromotriz térmica). Quanto maior for a diferença de temperatura, maior será a diferença de potencial produzida. Assim, materiais termoeletricos convertem calor em energia elétrica através do efeito Seebeck. (MAJUMDAR, 2004)

O coeficiente Seebeck é definido pela equação 1:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1)$$

onde S é o coeficiente de Seebeck do material em estudo, ΔV é o potencial elétrico, provocado pela diferença de temperatura ΔT .

A eficiência de um material termoeletrico é avaliada através de sua figura de mérito adimensional, ZT, que é relacionada ao coeficiente

Seebeck, à condutividade térmica e à condutividade elétrica através da equação 2:

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma_e}{K_T} \quad (2)$$

onde S é o coeficiente de Seebeck, T é a temperatura, σ_e é a condutividade elétrica, K_T é a condutividade térmica.

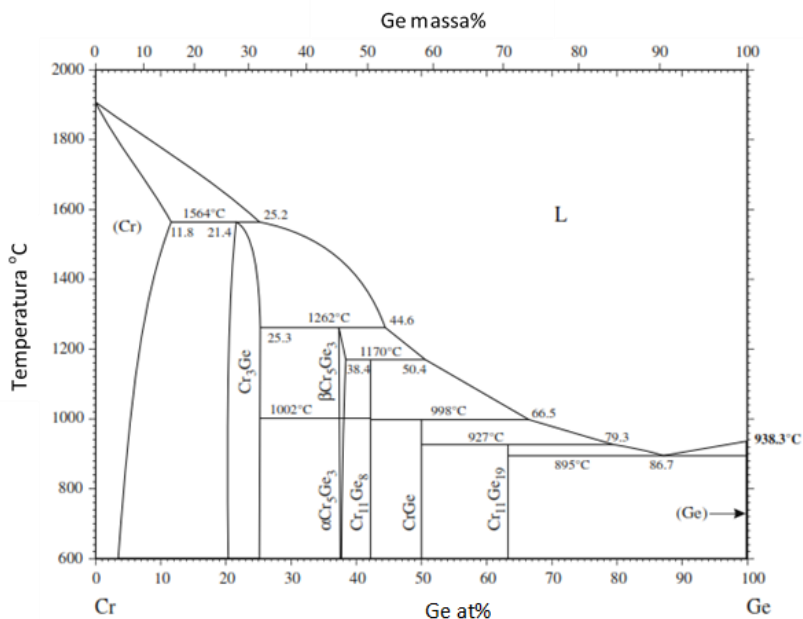
O termo ZT é adimensional e para uso prático deve ser >1 . Atualmente, os materiais termelétricos disponíveis possuem baixa eficiência comparados à tecnologia elétrica e térmica ($ZT \geq 1$). Um valor competitivo seria $ZT \sim 3$. (TRICHÊS, 2009; FIGUEIREDO, 2012)

Alguns compostos de uma família de materiais conhecida como compostos chaminé-escada (*chimney-ladder*) de Nowotny foram recentemente propostos como materiais termoelétricos avançados, devido a sua baixa condutividade térmica relacionada a sua complexa estrutura cristalina. Estes compostos são do tipo $T_n X_m$ onde T é um elemento de transição, X=Si, Ge, Sn ou Ga, e $2 > m/n > 1,25$. São exemplos desse grupo Ru_2Si_3 , Ru_2Ge_3 e $Mn_{11}Ge_{19}$. Outros compostos dessa família, como $TiSi_2$, no entanto apresentam condutividade metálica. Nessa família de compostos encontra-se a fase $Cr_{11}Ge_{19}$, do sistema Cr-Ge, apresentado a seguir (CAILLAT et al., 1997).

2.3. Sistema Cr-Ge

O desenvolvimento desses materiais requer dados experimentais confiáveis sobre a sua estabilidade termodinâmica. As transformações de fases do sistema Cr-Ge foram estudadas desde os anos 1960 (ZAGRYAZHSKII et al., 1966). Desde então, esse diagrama tem sido aperfeiçoado em função das técnicas de caracterização e dados termodinâmicos cada vez mais precisos (GODAT; FESCHOTTE, 1980; GOKHALE; ABBASCHIAN, 1986; LI et al., 2009; JANDL; RICHTER, 2010; LIU; DU, 2010; OKAMOTO, 2010). Um dos mais recentes estudos está apresentado no diagrama da figura 2.2, calculado a partir dos dados termodinâmicos atualizados do sistema. Os dados estruturais das fases do sistema Cr-Ge estão apresentados no Quadro 2.1.

Figura 2.2 Diagrama de Fases do sistema Cr-Ge.



(Adaptado de OKAMOTO, 2010)

Quadro 2.1 Dados estruturais dos cristais Cr-Ge com os respectivos números de referência ICDD-JCPDS e ICSD.

Fase	At% Ge	Estrutura	Grupo Espacial	JCPDS	ICSD
Cr	0-11,8 SS	cúbica	Im-3m	89-4055	64711
Cr ₃ Ge	20,3-25,3	cúbica	Pm-3n	70-2924	53157
βCr ₅ Ge ₃	37,2-38,4	tetragonal	I4/mcm	11-0620	76316
αCr ₅ Ge ₃	37,2-38				
Cr ₁₁ Ge ₈	42,1	ortorrômbica	Pnam	25-1439	42123
CrGe	50	cúbica	P213		42417
Cr ₁₁ Ge ₁₉	63,3	tetragonal	P-4n2	89-2403	43049
Ge	100	cúbica	Fd-3m	89-5011	41980

As cinco fases intermetálicas conhecidas fundem incongruentemente. Cr₃Ge funde a 1564°C e Cr₅Ge a 1262°C, com transformação alotrópica a 1002°C. As três outras fases Cr₁₁Ge₈, CrGe e Cr₁₁Ge₁₉ apresentam fusão a 1170°C, 998°C e 928°C, respectivamente, e são estequiométricas (proporção entre átomos fixa e bem determinada).

A solubilidade do germânio em cromo sólido varia de 4 (a 800°C) a 11 at % (a 1564°C), enquanto o cromo é praticamente insolúvel em germânio sólido a temperatura ambiente.

São encontrados na literatura vários trabalhos teóricos para o sistema Cr-Ge descrevendo suas propriedades termodinâmicas, como calor específico e energia de formação de fases, tentando descrever definitivamente o diagrama de fases em equilíbrio mostrado na figura 2.2. Entretanto, o número de trabalhos experimentais sobre esse sistema ainda é pequeno (BONDAREV; SAMSONOV, 1964; DAVER et al., 1972; BOOTH et al., 1983; RIJN, VAN; ALBERTS, 1986; CAILLAT et al., 1997; ZAREMBO et al., 2001; GOSWAMI et al., 2004; ARAJS et al., 1967, 1980). Ligas desse sistema tem sido produzidas em várias formas usando técnicas diferentes: na forma de filmes finos por evaporação a vácuo (ZAREMBO et al., 2001; GOSWAMI et al., 2004); por método de fusão (LIU; DU, 2010). Filmes de ligas Cr-Ge amorfas foram também produzidas para uso como semicondutores (DAVER et al., 1972). A fase Cr₁₁Ge₁₉ foi produzida durante o crescimento de

filmes finos epitaxiais de Cr e Ge a 200 °C (temperatura do substrato) (GOSWAMI et al., 2004).

É relatada na literatura a dificuldade de produzir fases do sistema Cr-Ge ricas em Ge (ZAGRYAZHSKII et al., 1966). Este sistema se compara a outros sistemas binários do germânio com metais de transição. (GODAT; FESCHOTTE, 1980). Por outro lado, os pontos de fusão do metal Cr e do semicondutor Ge são bastante diferentes, 1907 °C e 938 °C, respectivamente, fazendo com que o uso de técnicas convencionais tais como fusão e evaporação sejam dificultadas. Dessa forma, a moagem mecânica torna-se uma rota de síntese promissora para a produção de ligas desse sistema em várias estequiometrias, pois esse método realiza reações do estado sólido a temperatura ambiente.

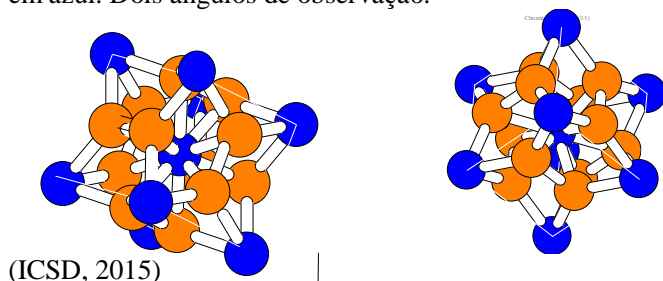
As fases estudadas nesse trabalho foram Cr₃Ge e Cr₁₁Ge₁₉, que são exemplos dos dois tipos de materiais citados: compostos chaminé-escada com possíveis propriedades termoelétricas (Cr₁₁Ge₁₉), e do tipo A15, prováveis supercondutores (Cr₃Ge).

2.3.1 Liga Cr₃Ge

A fase Cr₃Ge faz parte de um importante grupo de compostos supercondutores tipo II denominado A15. São compostos intermetálicos com fórmula química A₃B, onde A é um metal de transição e B um elemento qualquer, com estrutura cristalina cúbica Pm-3n, apresenta supercondutividade a 20K (supercondutividade tipo II). A célula unitária apresenta 7 átomos, como mostrado na figura 2.3. Este tipo de compostos tem sido alvo de grande interesse devido a suas propriedades eletrônicas, como ótima supercondutividade e relativa estabilidade estrutural. (BONDAREV; SAMSONOV, 1964; SHARMA et al., 2008). A susceptibilidade magnética da fase Cr₃Ge foi determinada como paramagnética do tipo Pauli (KOLENDA et al., 1980; GOKHALE; ABBASCHIAN, 1986).

As cartas ICDD e ICSD dessa fase estão apresentadas como anexos ao final desse trabalho.

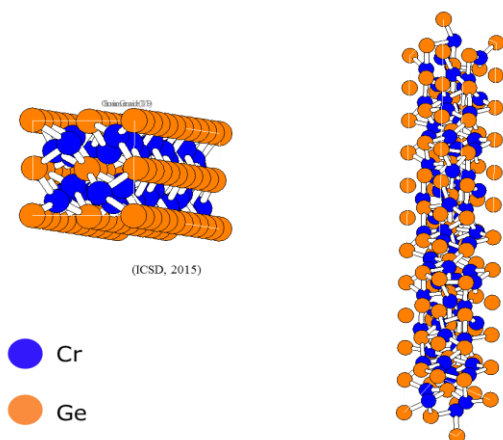
Figura 2.3 Célula unitária da fase Cr_3Ge . Átomos de Ge em amarelo, Cr em azul. Dois ângulos de observação.



2.3.2 Liga $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$

A célula unitária da fase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$, apresentada na figura 2.4, é do tipo tetragonal $P-4n2$, possui 22 átomos e volume da célula de $1760,72 \text{ \AA}^3$. As cartas ICDD e ICSD dessa fase estão apresentadas como anexos ao final desse trabalho.

Figura 2.4 Célula unitária da fase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$. Átomos de Ge em amarelo, Cr em azul.



A liga $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ faz parte do grupo de compostos conhecidos como “chaminé-escada” de Nowotny, já citados. Alguns desses materiais foram recentemente propostos como materiais termoelétricos avançados, particularmente por causa de sua baixa condutividade térmica relacionada a sua estrutura cristalina relativamente complexa. As propriedades termoelétricas da fase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ já foram estudadas na forma de monocristais, e apresentaram condutividade térmica (κ_T), o que não é desejável para dispositivos termoelétricos (CAILLAT et al., 1997). Esses pesquisadores determinaram o coeficiente Seebeck, a resistividade elétrica e a condutividade térmica em função da temperatura desta fase na forma de monocristais crescidos em condições controladas. Com base nesses resultados, calculou-se o índice de mérito para essa fase nas temperaturas de 300, 600 e 900 K, encontrando $ZT=0,051, 0,066$ e $0,083$, respectivamente. De acordo com o descrito acima, apesar da sua estrutura cristalina favorável, esse material não apresenta considerável eficiência termoelétrica, mas apresenta uma melhora a temperaturas mais altas.

De acordo com a equação 2, seção 2.3, para aumentar a eficiência dos materiais termoelétricos, procura-se aumentar a condutividade elétrica e diminuir a condutividade térmica. Isto pode acontecer de diversas maneiras, por exemplo através da diminuição das partículas e/ou dos cristalitos, introdução de defeitos na rede cristalina, aumento da componente interfacial, de microdeformações e tensões, pela introdução de um elemento químico como soluto ou outra fase menos condutora como impureza. Dessa forma, o método de preparação é um fator determinante na eficiência desses materiais. (MAJUMDAR, 2004). Assim, uma maneira de melhorar os valores de ZT pode ser produzir fase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ na forma nanoestruturada por moagem mecânica. Esta técnica está descrita na próxima seção.

2.4 Mecanossíntese

A primeira utilização reportada de um processo de moagem ocorreu em 1930 para o recobrimento de partículas de carbeto de tungstênio. Porém, foi na década de 60 que esta técnica para a obtenção de superligas de níquel e ferro endurecidas devido à dispersão de óxidos, uma vez que óxidos não podem ser dispersos no estado líquido, demandando por uma técnica de síntese de estado sólido. Essas ligas foram utilizadas na fabricação de hélices de turbinas a gás na indústria aeroespacial (BENJAMIN, 1970, 1990; BENJAMIN; VOLIN, 1974; GILMAN; BENJAMIN, 1983). Nas décadas seguintes, a mecanossíntese foi ganhando cada vez mais espaço na comunidade científica, por se apresentar como uma técnica capaz de obter ligas não prováveis pelos métodos convencionais, até que em 1994 foi lançada uma revista dedicada à mecanossíntese e à mecano-química: *The International Journal of Mechanicalchemistry and Mechanical Alloying*. (SURYANARAYANA, C, 2001)

A síntese mecânica, ou mecanossíntese, ou ainda *mechanical alloying*, é um método eficiente e de baixo custo para a obtenção de nanomateriais. O interesse científico por esta técnica está baseado na necessidade de síntese de materiais com elevada complexidade de produção por processos convencionais, tais como ligas com elementos constituintes de elevada temperatura de fusão, com temperaturas de fusão muito diferentes, ou composta por elementos imiscíveis. É o único processo de preparação de várias ligas e materiais avançados a temperatura ambiente. O material permanece durante todo o processo no estado sólido. Também tem se mostrado capaz de sintetizar uma variedade de ligas em equilíbrio e fora-do-equilíbrio partindo de uma mistura de elementos puros ou previamente ligados em forma de pó. As fases nucleadas fora do equilíbrio incluem soluções sólidas supersaturadas, fases metaestáveis cristalinas, fases quase-cristalinas, ligas nanoestruturadas e ligas amorfas. A mecanossíntese também possibilita a formação de ligas de elementos imiscíveis por meio de técnicas baseadas na fusão, e de ligas de elementos com pontos de fusão muito diferentes como por exemplo, metais de transição e selênio (EL-ESKANDARANY, 2001). Como a temperatura de fusão do cromo é 1907 °C e a do germânio é 938 °C (“Quimlab”, 2015), a mecanossíntese

parece ser uma técnica adequada para obtenção de ligas desses dois elementos. Outra vantagem diz respeito ao caráter ecológico da técnica em comparação com outras vias de produção que utilizam solventes perigosos, inflamáveis, tóxicos ou cancerígenos (FRISČIĆ et al., 2012).

Em resumo, o baixo custo (em relação a equipamentos e consumo de energia) e simplicidade de operação aliados à possibilidade de produção em larga escala e de novas ligas fazem da mecanossíntese uma técnica promissora para os setores industriais e de desenvolvimento. Entretanto, existem algumas desvantagens deste método como: a contaminação por metais oriundos das ferramentas e recipientes de síntese; fácil oxidação do material devido à alta energia armazenada; diferença entre a composição química inicial e final, comprometendo a reprodutibilidade. Os efeitos indesejáveis podem ser minimizados evitando moagens por tempos muito longos, utilizando gás nobre (argônio) como atmosfera interna e evitando (quando possível) a exposição dos pós reagentes ao ar atmosférico.

A mecanossíntese se dá através de reações de estado sólido de um único elemento ou composto de uma mistura deles. Durante a moagem, as severas colisões com os agentes de moagem (esferas) e com a parede do produzem uma alta densidade de defeitos, gerando deformações plásticas, fraturas e soldas a frio das novas partículas formadas, causando redução do tamanho das partículas e dos cristalitos, e a formação de um componente interfacial com grande quantidade de átomos. Esses defeitos armazenam a energia proveniente das colisões (energia cinética), ocasionando um aumento na energia livre de Gibbs das substâncias sob moagem, classificando o processo de moagem mecânica como “up Hill”. Como a Natureza procura estados físicos com os menores valores da energia livre de Gibbs, as substâncias submetidas à moagem mecânica podem ser transformadas em novos compostos ou em novas fases cristalinas, visando alcançar esses estados de menor energia. Essas mudanças envolvem determinados mecanismos, como por exemplo, difusão atômica através de contornos de grãos. Porém, embora esta técnica seja relativamente simples, os mecanismos físicos envolvidos no processo da moagem mecânica ainda não são completamente compreendidos. A fim de tornar possível o uso dessa técnica em escala industrial, com melhor controle do produto final,

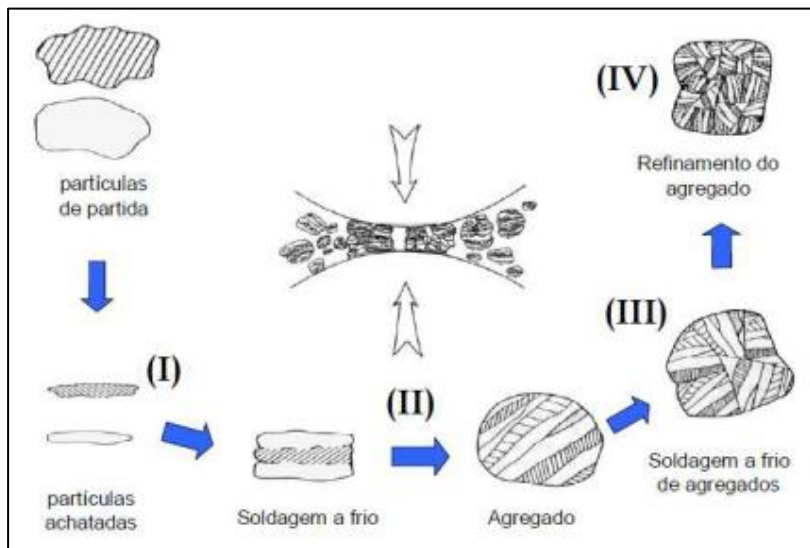
vários estudos têm sido conduzidos (BENJAMIN; VOLIN, 1974; SURYANARAYANA, C., 2001; ZHANG, 2004).

A síntese mecânica, apesar de ser versátil e de simples execução, apresenta um grande número de variáveis associadas ao processo. Entre essas variáveis estão os tipos de moinhos, tipos de recipientes, velocidade de agitação, razão entre as massas das ferramentas (esferas) e do pó (*Ball-to-powder weight ratio* - BPR), atmosfera de moagem, temperatura da moagem, tempo de moagem, e preenchimento do recipiente. Todas essas variáveis estão correlacionadas entre si, e sua descrição é fundamental para garantir a reprodutibilidade da síntese, bem como para compreender as influências das mesmas sobre o produto final (EL-ESKANDARANY, 2001; SURYANARAYANA, 2001; ZHANG, 2004). A grande correlação entre as variáveis torna o trabalho de elaborar modelos teóricos para descrever os mecanismos de formação de ligas extremamente complicado. Apesar disso, alguns modelos teóricos descrevem em partes esses mecanismos (LIMA, DE et al., 2000).

Na mecanossíntese a partir de dois componentes, podemos ter três combinações de materiais: dúctil-frágil, dúctil-dúctil e frágil-frágil. A morfologia das partículas ocorrerá de acordo com a ductilidade/fragilidade dos componentes da mistura. Um material dúctil submetido à moagem tende a formar plaquetas. Por sua vez, as partículas de um material frágil fraturam formando partículas menores. A moagem mecânica também é um processo muito eficiente para a síntese de compósitos metal-cerâmica, pois permite a incorporação da cerâmica no interior das partículas metálicas. O produto final são nanopartículas do compósito (SURYANARAYANA, 2001; ZHANG, 2004).

O sistema dúctil-dúctil é a combinação ideal de materiais para síntese mecânica. O processo de síntese desses materiais por mecanossíntese pode ser dividido em 4 estágios distintos, conforme ilustra a figura 2.5.

Figura 2.5 Representação das fases envolvidas durante o processo de síntese utilizando síntese mecânica.



Adaptado de (GILMAN; BENJAMIN, 1983)

I – Neste estágio as forças de impacto causam cisalhamento nas partículas dos pós, resultando num aumento da energia livre de Gibbs dos elementos químicos. As deformações plásticas das partículas dos pós sob moagem fazem com que as partículas assumam um formato achatado. Além disso, ocorre uma redução apreciável no tamanho de partículas.

II – Ocorre uma espécie de soldagem a frio dessas partículas, resultando em partículas compósitas (agregados) arranjadas em camadas paralelas dos dois elementos dúcteis, ou camadas do componente dúctil envolvendo as partículas do componente frágil.

III – Com a continuação da moagem ocorre redução na espessura da estrutura lamelar de tal maneira que surgem “pescoços”, fraturando esta estrutura em partículas menores. As novas partículas compósitas sofrem diminuição de tamanho e novas soldagens a frio acontecem, resultando em uma estrutura mais espessa e com composição mais homogênea. O processo se repete até que as partículas e os cristalitos alcancem um

tamanho fixo, e o armazenamento de energia atinja uma saturação, ou seja, ocorre a estabilização dos dois fenômenos.

IV – Ao final do processo, as partículas compósitas apresentam estreita distribuição de tamanho, composição química uniforme e dureza máxima. Os elementos químicos nas interfaces das partículas soldadas podem apresentar uma energia de mistura elevada, possibilitando que, com o aumento do tempo de moagem, reações químicas no estado sólido ocorram, o que resulta na formação de novas substância (liga) ou mudanças de fases cristalográficas. Quando esse estágio é alcançado, análise por microscopia eletrônica de varredura mostra a formação de um pó compósito, enquanto que análise por difração de raios X mostra que as partículas são formadas por cristalitos, de dimensões nanométricas (separados por regiões interfaciais).

2.5 Modelo termodinâmico

A fim de definir a composição da fase a ser produzida, foi usado um modelo que estima, através de cálculos termodinâmicos, o caráter cristalino ou amorfo do composto em função da estequiometria (LIMA, DE et al., 2000).

Durante o processo de moagem mecânica de uma mistura, um pó compósito é formado. As componentes cristalina e interfacial do pó compósito são formadas pelas misturas das componentes cristalinas e interfaciais dos pós que compõe a mistura. A nucleação e o crescimento de novas fases (nanoestruturadas ou amorfas) ocorrem nesta mistura de componentes interfaciais, devido à grande quantidade de energia armazenada nos centros de defeitos e à grande quantidade de caminhos disponíveis para ocorrer migrações atômicas. Essa energia é usada como energia de ativação do processo de síntese. Dessa forma torna-se possível ocorrer processos de difusão atômica em temperaturas próximas da ambiente. Se a temperatura do sistema for mantida próxima à ambiente por um sistema de ventilação, é provável que as variações na energia livre de Gibbs sejam consequências das reduções do tamanho de partículas e da introdução de centros de defeitos. Do ponto de vista termodinâmico, a componente interfacial do pó compósito foi considerada como uma solução sólida ideal (LIMA, DE et al., 2000).

Assim, foram usadas as equações da energia livre de Gibbs e de volume de equilíbrio com os resultados obtidos para o excesso de energia livre de Gibbs para os metais, na forma nanométrica, para calcular a energia de ativação associada com o processo de difusão responsável pelo crescimento do grão, migração do contorno de grão, migração atômica, e nucleação de novas fases. Resultados obtidos a partir dessa abordagem termodinâmica parecem ser confirmados experimentalmente pela formação de $\text{Fe}_{67}\text{Ge}_{33}$, (LIMA, DE et al., 2000) e $\text{Fe}_{33}\text{Ge}_{67}$ (LIMA, DE; SILVA; et al., 2002) nanocristalinos, e $\text{Cr}_{25}\text{Nb}_{75}$, (LIMA, DE et al., 2006) $\text{TM}_{60}\text{Ti}_{40}$ (TM = Fe, Co, Ni) (LIMA, DE; TRICHÊS; et al., 2002) amorfos.

Para uma solução ideal W - Y essas equações são escritas como:

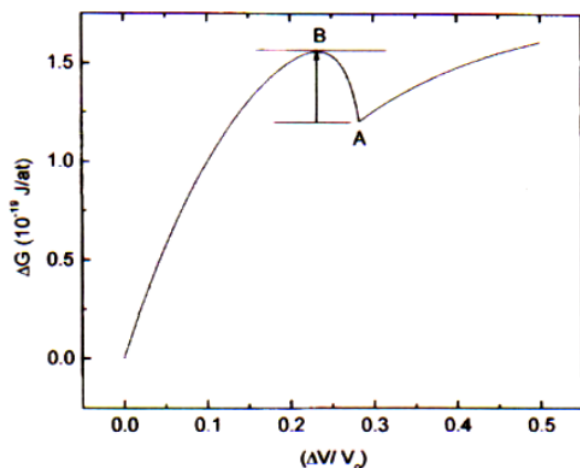
$$\Delta G^{\text{SI}} = x_w \Delta G_w + x_y \Delta G_y - RT[x_w \ln(1/x_w) + x_y \ln(1/x_y)] \quad (3)$$

$$(\Delta V/V_0)^{\text{SI}} = x_w (\Delta V/V_0)_w + x_y (\Delta V/V_0)_y \quad (4)$$

Onde x_i é a fração molar, $(\Delta V/V_0)_i$ e ΔG_i são os excessos de volume e energia livre de Gibbs para a estabilização dos elementos W e Y na forma nanométrica. V_0 é o volume específico no equilíbrio, e $(\Delta V/V_0)_i=0$ corresponde ao estado cristalino ideal. A energia de ativação é a diferença entre os valores do ponto máximo (B) e mínimo (A) mostrados na figura abaixo (FECHT et al., 1990).

Em geral, a nucleação das fases nanocristalinas parecem ocorrer quando a energia de ativação está entre 0,03 e 0,08 eV, enquanto fases amorfas nucleiam com energia de ativação menor que 0,03 eV, como se pode observar na figura 2.6.

Figura 2.6 Energia livre de Gibbs versus excesso de volume para a estabilização dos elementos W e Y.



(LIMA, DE et al., 2000)

Como as condições de moagem são geralmente fixas, a energia fornecida pelo processo também não varia. Os átomos da componente interfacial podem ter alto coeficiente de difusão atômica se o balanço de energia entre a energia fornecida menos a energia de ativação for alto. Durante o processo de moagem, uma ou mais fases podem nuclear.

Quando a nucleação e crescimento de duas ou mais fases ocorrem, o excesso de volume correspondente à componente interfacial do produto final pode ser pequeno devido ao fato dos átomos localizados nesta componente estarem envolvidos na formação das novas fases.

2.5.1 Modelo termodinâmico aplicado ao sistema Cr-Ge

A energia necessária para promover deformação plástica na célula unitária de Cr é maior do que a necessária para a célula unitária do Ge (valor do módulo bulk do Cr, $B_0 = 190.1$ GPa, é maior que o do Ge, $B_0 = 77.0$ GPa) (ROSE et al., 1984). Como a deformação plástica é menor nas células unitárias de Cr, pode ocorrer a formação de “pescoços” nas partículas desse material. Se esses pescoços são quebrados, surgem novas partículas de Cr, e a energia de superfície dessas partículas aumenta. Além da deformação plástica nas células de Cr e Ge, a mecanossíntese promove a formação de ligações químicas defeituosas, caracterizada por mudanças de ângulo e de comprimento, bem como outros tipos de defeitos (vacâncias, maclas, discordâncias, etc.). Toda essa desordem química e estrutural armazena uma considerável quantidade de energia. Com o aumento do tempo de moagem, a desordem química em ambas células unitárias também aumenta. Ocasionalmente, átomos soltos de Cr e Ge também podem surgir. A soma dessa energia com a liberada pela eliminação de defeitos e a introduzida pela moagem com esferas torna-se a força motriz para promover a difusão das partículas de Cr na estrutura de Ge deformada plasticamente. Forma-se, assim, uma estrutura compósita, com uma componente interfacial na qual ocorre a reação do estado sólido (LIMA, DE et al., 2000). A difusão ocorre sobre pressões moderadas e em áreas limitadas, isto é, aquelas em contato com o meio de moagem. A concentração local do compósito em formação pode variar. Com o aumento do tempo de moagem, átomos de Ge são empurrados para dentro de partículas de Cr, formando uma solução sólida $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$, além de fases amorfa e nanocristalina. Fases $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ com diferentes composições podem ser formadas e uma quantidade de Cr e Ge elementares que permaneceram sem reagir.

Do ponto de vista termodinâmico, como descrito na seção 2.6, a formação de fases $\text{Cr}_{1-x}\text{Ge}_x$ por moagem mecânica pode ser analisada considerando a mistura dos componentes interfaciais dos elementos como uma solução ideal pois seus átomos estão desorganizados (mais desorganizados que os de um amorfo, que possui ordem de curto alcance). Como não há um modelo para este tipo de estrutura, simplifica-se supondo que eles são uma solução sólida ideal (LIMA, DE et al., 2000). Uma solução ideal Cr–Ge pode ser descrita pelas expressões para a energia livre de Gibbs e volume de equilíbrio na seguinte forma:

$$\Delta G^{\text{id}} = x_{\text{Cr}}\Delta G_{\text{Cr}} + x_{\text{Ge}}\Delta G_{\text{Ge}} - RT[x_{\text{Cr}}\ln(1/x_{\text{Cr}}) + x_{\text{Ge}}\ln(1/x_{\text{Ge}})] \quad (23)$$

$$(\Delta V/V_0)^{\text{id}} = x_{\text{Cr}}(\Delta V/V_0)_{\text{Cr}} + x_{\text{Ge}}(\Delta V/V_0)_{\text{Ge}}, \quad (24)$$

onde x_i , $(\Delta V/V_0)_i$ e ΔG_i , já definidos, estão apresentados para os elementos Cr e Ge na forma nanométrica.

Em geral, a nucleação das fases nanocristalinas parecem ocorrer quando a energia de ativação está entre 0,03 e 0,08 eV, enquanto fases amorfas nucleiam com energia de ativação menor que 0,03 eV.

As equações 23 e 24 foram usadas para estimar o valor teórico da energia de ativação associada ao processo de migração atômica, difusividade atômica através dos contornos de grãos, nucleação de novas fases e crescimento de grãos. A tabela 2.1 mostra os valores teóricos da energia de ativação (E_a) e excesso de volume $(\Delta V/V_0)^{\text{id}}$ para diferentes soluções ideais de Cr e Ge a 300, 323 e 373 K.

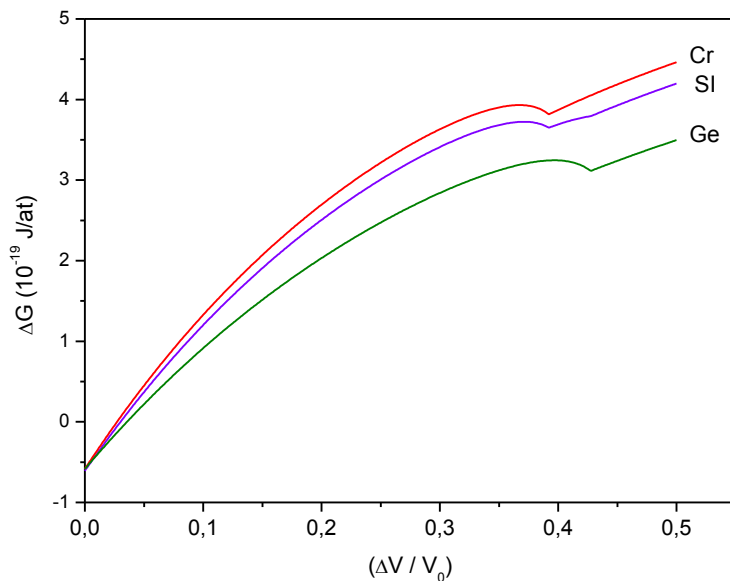
Tabela 2.1 Valores da energia de ativação (E_a) e o excesso de volume ($\Delta V_{SI} = \Delta V/V_0$) para diferentes soluções ideais de Cr e Ge a 300, 323, e 373 K.

Cr (at%)	$\Delta V/V^{id}$	300 K		323 K		373 K	
		E_a (J/at) 10^{-20}	E_a (eV)	E_a (J/at) 10^{-20}	E_a (eV)	E_a (J/at) 10^{-20}	E_a (eV)
10	0.424	0.0049	0.0003	0.0232	0.0014	0.0977	0.0061
20	0.421	0.0573	0.0036	0.1020	0.0064	0.2350	0.0147
30	0.417	0.1436	0.0090	0.2137	0.0133	0.4009	0.0250
40	0.414	0.2525	0.0158	0.3466	0.0216	0.5866	0.0366
50	0.410	0.3780	0.0236	0.4952	0.0309	0.7870	0.0491
60	0.406	0.5152	0.0322	0.6555	0.0409	0.9983	0.0623
65	0.405	0.5877	0.0367	0.7395	0.0462	1.1075	0.0691
70	0.403	0.6622	0.0413	0.8255	0.0515	1.2186	0.0761
75	0.401	0.7388	0.0461	0.9134	0.0570	1.3315	0.0831
80	0.399	0.8170	0.0510	1.0031	0.0626	1.4461	0.0903
90	0.396	0.9782	0.0611	1.1869	0.0741	1.6796	0.1048

Da tabela 2.1 podemos observar que para todas as soluções ideais de Cr_xGe_{1-x} ($x < 60\%$) a 300 K os valores da energia da ativação sugerem a possibilidade de obter uma fase amorfa, (E_a menor que 0,03 eV). Já para soluções com $x > 60\%$, os valores de E_a são superiores a 0,03 eV, sugerindo a formação de uma fase nanocristalina estável (LIMA, DE et al., 2000). Para a mistura com composição nominal Cr75Ge25, a energia de ativação calculada a 300 K é 0.7388×10^{-20} J/at ou ≈ 0.0461 eV/at, o que favorece fases nanocristalinas, porém ainda é muito próxima à faixa de valores que favorecem a formação de fases amorfas. Dessa forma, é possível produzir a fase nanocristalina Cr_3Ge por síntese mecânica, a partir de uma mistura dos elementos comerciais Cr e Ge com a mesma composição nominal, porém uma fase amorfa também pode nuclear.

A figura 2.7 mostra o excesso de energia livre de Gibbs a 300 K para a solução ideal Cr75Ge25 (curva SI), calculada usando equação 23 para Cr e Ge na forma nanométrica. As curvas da energia livre de Gibbs for Cr e Ge mostram mínimo local a $(\Delta V/V_0)_{Cr} = 0,392$ e $(\Delta V/V_0)_{Ge} = 0,428$. A 300 K, para uma transição de fase nanocristalina ocorrer, os átomos de Cr e Ge localizados nas componentes interfaciais necessitam uma energia de ativação de 1.14×10^{-20} J/at (≈ 0.071 eV/at) e 1.29×10^{-20} J/at (≈ 0.080 eV/at), respectivamente. Ainda, de acordo com a figura 2.7, uma solução ideal (SI) Cr75Ge25 tem um excesso de volume $(\Delta V/V_0)^{id} = 0,401$, calculado usando equação 24.

Figura 2.7 Excesso de energia livre de Gibbs versus excesso de volume a 300 K para a solução ideal Cr75Ge25 e para Cr e Ge na forma nanométrica.



A fim de confirmar essa previsão, uma mistura de Cr e Ge, com composições nominais Cr75Ge25, foi preparada e submetida ao processo de moagem mecânica, conforme descrito na próxima seção.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação da liga Cr_3Ge

Com base nos dados do modelo termodinâmico mostrados na seção 2.6, a liga com estequiometria Cr_3Ge foi escolhida para produção. O cálculo das massas foi feito considerando-se uma BPR: 3:1, e usando 4 esferas de aço inoxidável de tamanho semelhante, com massa total de 18,1869 g, foram calculadas, para uma liga 75 % Cr e 25 % Ge, as massas a serem usadas de cada elemento: 4,1371 g de Cr e 1,9252 g de Ge. Os pós precursores foram caracterizados na seção 5.1

A mistura de esferas e pós foi colocada em um recipiente cilíndrico (jarro) de aço inoxidável, sob atmosfera de gás Argônio, para minimizar reações de oxidação. O jarro foi lacrado e acoplado ao moinho de alta energia SPEX 8000. O sistema foi ligado sob ventilação para manter a temperatura do sistema próxima da temperatura ambiente.

A Figura 3.1 apresenta o moinho de alta energia SPEX 8000 e o cilindro juntamente com as esferas de aço usados nesta dissertação.

Figura 3.1 a) Moinho de alta energia SPEX 8000 utilizado no processo, b) recipiente cilíndrico e as esferas de aço.



(POFFO, 2010)

3.2 Caracterização

3.2.1 Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica desta universidade.

Foi utilizado o difratômetro Philips X'Pert, operado a 40 kV e 30 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54 Å), geometria θ - 2θ , monocromador no feixe difratado. As medidas foram feitas através do método do pó em pastilha prensada manualmente. A varredura utilizada foi 0,02° a 2s.

Através da DRX foi possível realizar análise qualitativa e quantitativa das fases cristalinas, estudo da solução sólida, medidas de parâmetros de rede, microdeformação e tamanho de cristalito.

A difração baseia-se na lei de Bragg, equação 6, formulada pelos físicos William Henry Bragg e William Lawrence Bragg. A teoria que define o estudo de materiais cristalinos por esta técnica baseia-se no espalhamento dos raios X pelos diferentes planos atômicos da estrutura do cristal, causando interferência construtiva e destrutiva, observadas no padrão de DRX como máximos e mínimos, respectivamente. O fenômeno de difração ocorre somente quando o comprimento de onda (λ) das ondas eletromagnéticas é da mesma magnitude que as distâncias interplanares (CULLITY, 1956).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (6)$$

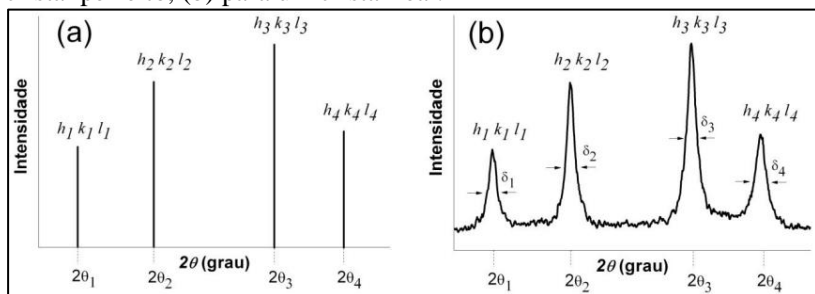
onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda, hkl são os índices de Muller que identificam os planos cristalográficos, d_{hkl} a distância interplanar e θ o ângulo de Bragg, isto é, o ângulo em que ocorrerá um máximo de difração (pico) para um correspondente d_{hkl} .

Em outras palavras, uma estrutura cristalina, com p conjuntos de planos de simetria, gera um padrão gráfico com p máximos de difração, quando um feixe monocromático de raios X incide sobre esse cristal a determinados ângulos θ , relacionados às distâncias interplanares da célula unitária (KLUG; ALEXANDER, 1954). O conjunto de picos de um padrão de DRX identifica a estrutura cristalina do material, através

de indexação ou o composto cristalino, pela comparação com um banco de dados (JCPDS, 2004 ou ICSD, 2015). A elevação do background no intervalo de 2θ de 20 e 50° fornece informações sobre o grau de ordenamento da fase amorfa, sendo mais aberto quanto mais desorganizada estiver a fase (FLEURENCE, 1968).

No entanto, ao contrário de um cristal perfeito, o padrão DRX de cristais reais apresenta interferência construtiva também em posições θ ligeiramente diferentes do ângulo de Bragg, atribuindo aos picos de difração uma largura de linha a meia altura β (FWHM: *Full Width at Half Maximum*) (KITTEL, 1978). A figura 3.2 apresenta duas ilustrações de difratogramas, uma referente a um cristal perfeito e outra a um cristal real.

Figura 3.2 Ilustração esquemática de padrões de difração (a) para um cristal perfeito; (b) para um cristal real.



(ERSCHING, 2009)

O alargamento dos picos no difratograma para um cristal real é bem acentuada. No entanto, tal discrepância é justificada tanto por fatores físicos inerentes a amostra como também por fatores geométricos relacionados as condições experimentais de medida

Para descrever o formato dos picos de DRX, utilizou-se nessa dissertação a função perfil pseudo-Voigt (pV) é definida pela combinação linear de uma função lorentziana (L) e uma gaussiana (G) de acordo com a equação 7.

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (7)$$

onde G e L são respectivamente a FWHM (Full Width at Half Maximum - largura de linha total à meia altura do pico) e o coeficiente lorentziano.

O alargamento da linha de difração é bem descrito por uma função Voigt $V(x)$, que é uma convolução de uma função Gaussiana, $G(x)$ e uma função Lorentziana, $L(x)$, também chamada Cauchy. Em uma análise de um único pico, o tamanho de cristalito aparente é calculado usando a equação 8, denominada fórmula de Scherer (CULLITY, 1956) e a microdeformação é calculada pela equação 9, a fórmula da tangente (YOUNG, 1993):

$$D = \frac{0.91\lambda}{\beta_L \cos(\theta)} \quad (8)$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{100\beta_G}{4 \tan(\theta)} \quad (9)$$

onde θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda dos raios X, β_L e β_G são as larguras das integrais Lorentziana e Gaussiana em radianos das linhas de difração. As últimas estão relacionadas à largura completa à meia altura (FWHM) das componentes Lorentziana Γ_L e Gaussiana Γ_G normalizadas pelas expressões 10 e 11 (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 2003).

$$\beta_L = \frac{\pi}{2} \Gamma_L \quad (10)$$

$$\beta_G = \frac{\Gamma_G}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (11)$$

Conhecendo os valores Γ_G e Γ_L , os valores de alargamento integral β_L e β_G em radianos podem ser calculados e usados nas

expressões 8 e 9 para calcular o tamanho de cristalito aparente D e a microdeformação ε da linha de difração (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 2003).

Neste estudo, uma função pseudoVoigt, $pV(x)$, foi usada para descrever os padrões de difração. A forma da função Voigt é determinada pela importância relativa destes dois componentes. A função $pV(x)$ é uma aproximação da $V(x)$ que substitui os dois parâmetros de forma Γ_G e Γ_L pelo par (Γ, η) . Esta função é descrita como uma combinação linear de $G(x)$ e $L(x)$ com a mesma FWHM (Γ) e um parâmetro η indicando a fração da componente $L(x)$, como é mostrado na equação 12.

$$pV(x, \Gamma, \eta) = \eta L'(x, \Gamma, \eta) + (1 - \eta) G'(x, \Gamma, \eta) \quad (12)$$

onde $0,328 \leq \eta \leq 1$ (DASGUPTA, 2002).

Os valores Γ e η podem ser obtidos a partir da análise de Rietveld.

3.2.1.1 Método de Rietveld

O método de Rietveld, criado na década de 60 por Hugo Rietveld (RIETVELD, 1969, 1967), trata-se de um método mundialmente utilizado para determinar e refinar estruturas cristalinas de materiais, a partir de padrões de DRX obtidos de materiais policristalinos. (YOUNG, 1993)

A ideia básica do refinamento através do método de Rietveld consiste em ajustar parâmetros estruturais de uma estrutura cristalina bem determinada, de modo a fazer com que o difratograma calculado se aproxime o melhor possível do difratograma observado. O estudo da direção e da intensidade do feixe difratado permite obter conclusões sobre o fator de estrutura de materiais cristalinos (YOUNG, 1993; SANTOS, 2009).

Ao término do refinamento, são obtidas as seguintes informações: parâmetros de rede, densidade, percentual de fases, tamanho de cristalito, microdeformação, determinação de orientação preferencial, entre outros.

Em termos matemáticos, o método de Rietveld é baseado no ajuste através do método dos mínimos quadrados. Atualmente, existe uma série de programas computacionais de refinamento de estruturas cristalinas baseados no método de Rietveld tais como TOPAS, DBWS, GSAS, FullProf, High Score Plus entre outros. Entretanto, é importante enfatizar que o método não é um programa. Os softwares são utilizados como interfaces para realizar os cálculos requeridos pelo método.

Neste trabalho foi utilizado o High Score Plus (HSP), onde foram refinados parâmetros de rede, background polinomial de grau 5, e fatores de escala e de forma dos picos. O programa High Score Plus apresenta os resultados de D e $\varepsilon(\%)$ diretamente, através de uma rotina específica de refinamento das estruturas cristalinas. Foi usada uma amostra de silício para levar em conta o alargamento instrumental para os refinamentos de Rietveld.

3.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

A Calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC) consiste na detecção de um sinal elétrico gerado pela diferença de temperaturas entre o material de referência e o material em estudo. É baseada em processos de troca de calor, que permitem identificar e quantificar reações exo e endotérmicas em um determinado intervalo de temperatura. Essas reações podem ser associadas a processos de cristalização, fusão, transição vítrea, relaxação térmica, transições de fases entre outros. A quantificação dessas reações pode ser obtida através do cálculo da variação de entalpia (associada à área do pico da reação). Medidas de DSC também podem fornecer graus de cristalinidade dos materiais, as energias de ativação para a cristalização de fases amorfas, e o parâmetro de Avrami associado com o mecanismo físico de cristalização nas diferentes etapas do processo (AVRAMI, 1939, 1940, 1941; AUGIS; BENNETT, 1978; ALTÚZAR; VALENZUELA, 1991).

Neste trabalho, foi usado o Calorímetro TA Instruments, modelo 2010, pertencente ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (LSCM), do Departamento de Física. Para cada medida foram

usadas amostras com aproximadamente 10 mg. colocadas em um recipiente de Al, sob atmosfera de N₂. A varredura a 15 °/min foi feita até 550 °C, a fim de não alcançar o ponto de fusão do material do recipiente.

3.2.3 Espectroscopia Fotoacústica

A Espectroscopia Fotoacústica (*Photoacoustic Spectroscopy* – PAS) é baseada no efeito fototérmico e foi introduzida por Alexander Graham Bell (BELL, 1876, 1880; SUNANDANA, 1988). É uma técnica utilizada em ciência e engenharia de materiais para determinação do coeficiente de difusividade térmica (α), e caracterização ótica de semicondutores. (ASTRATH et al., 2006; LEONHARD, 2010; BAUER et al., 2011). O fenômeno fotoacústico é originado quando um feixe eletromagnético pulsado é incidido sobre um determinado material, gerando ondas acústicas ou efeitos termoelásticos na superfície do mesmo (VARGAS; MIRANDA, 1988). A difusividade térmica α está relacionada à condutividade térmica pela expressão 18.

$$\alpha = \kappa_T / C_p \rho \quad (18)$$

onde κ_T é a condutividade térmica, C_p é o calor específico e ρ é a densidade de massa.

A difusividade térmica é uma propriedade intrínseca a cada material, sendo dependente da composição, de variáveis microestruturais e das condições do processamento dos materiais (ZIEGLER; HASSELMAN, 1981).

As equações usadas na interpretação física dos resultados PAS dependem do regime térmico (fino ou espesso), escolhido em função da frequência de corte f_c (que depende da espessura l e α do material), e do mecanismo gerador de calor envolvido.

A frequência de modulação característica $f_c = \alpha / \pi l^2$ define a transição entre o regime termicamente fino ($f < f_c$) e termicamente espesso ($f > f_c$). Para calibração da montagem experimental PAS para o presente estudo, foi feita uma pastilha da mistura de pós elementares

Cr e Ge, prensada com 6 torr, de espessura $l = 380 \mu\text{m}$. A frequência de modulação característica f_c calculada foi 10,8 Hz. Para atingirmos o regime termicamente espesso todas as medições PAS foram realizadas na faixa de frequências de modulações entre 10 Hz e 270 Hz.

O sinal fotoacústico, no regime termicamente espesso pode ser interpretado através de diferentes mecanismos geradores de calor: (I) Termalização térmica intrabanda não-radioativa (difusão térmica), (II) Recombinação não-radiativa no volume, (III) Recombinação não radiativa na superfície, (IV) Flexão termoelástica, (V) Efeito bário, Dilatação térmica.

Neste trabalho, devido à natureza das amostras, foram consideradas somente as contribuições dos mecanismos (I) e (IV) para o sinal fotoacústico, detalhadas a seguir:

I) Difusão térmica (termalização intrabanda não radioativa (DT): o principal mecanismo de geração do sinal fotoacústico em sólidos é a condução do calor gerado na amostra para o gás da célula fotoacústica através de fónons. Quando presente, ele ocorre na região de baixas frequências. No regime termicamente espesso a difusão térmica é menor que a espessura da amostra e neste caso as ondas térmicas são significativamente atenuadas dentro da própria amostra. Neste processo, os elétrons geradores de fótons relaxam para estados atômicos desocupados situados nas bandas de valência ou de condução gerando fótons e fônons. Para este mecanismo de transferência de calor, o sinal PAS tem uma dependência com a frequência de modulação do tipo $1/f$ diminuindo exponencialmente com o aumento da frequência, como mostrado pelas equações 19 e 20.

$$S = \frac{A}{f} \exp(-a\sqrt{f}) \quad (19)$$

$$a = l \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{1/2} \quad (20)$$

onde f é a frequência de modulação, l é a espessura da amostra, e α é a sua difusividade térmica. A fase do sinal PAS é dada pela expressão 21.

$$\Phi = \frac{\pi}{2} - \alpha f^{1/2} \quad (21)$$

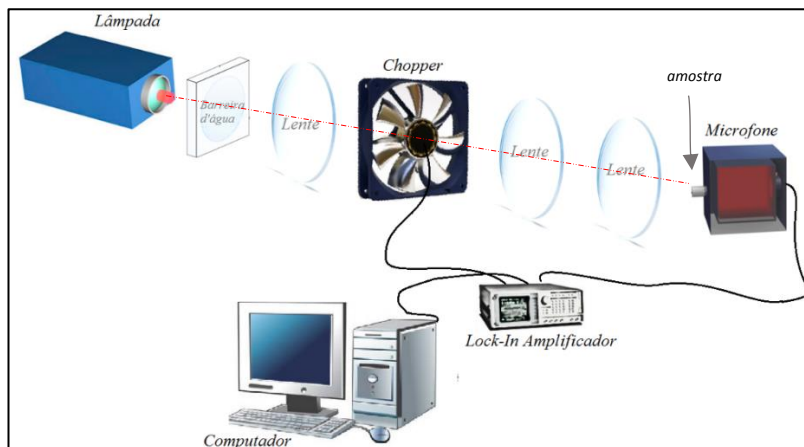
IV) Flexão termoelástica (TB): esse mecanismo é observado quando a absorção da luz modulada gera um gradiente de temperatura na amostra. O gradiente de temperatura ocorre devido a presença de poros, microestrutura formada por mais de uma rede cristalina, lacunas e vários outros tipos de defeitos. Dado que o calor vai do ponto mais quente para o mais frio, a presença dos elementos acima na amostra gera um gradiente de temperatura, deixando diferentes regiões com diferentes temperaturas. Isto causa uma expansão periódica da amostra, levando-a a uma espécie de flambagem ou flexão termoelástico. Para este mecanismo de transferência de calor, o sinal PAS tem uma dependência com a frequência de modulação do tipo $1/f$. Entretanto, ele ocorre na região de frequências mais altas da onde ocorre DT. A difusividade térmica α é determinada ajustando-se a fase do sinal PAS, Φ , à expressão 22,

$$\Phi = \Phi_0 + \tan^{-1} \left[\frac{1}{\alpha \sqrt{f} - 1} \right] \quad (22)$$

onde a constante α é a mesma definida anteriormente para o processo de difusão térmica.

Foi utilizada uma estação experimental de configuração OPC (*open photoacoustic cell*) montada no LSCM, do Departamento de Física, que conta com os seguintes aparatos experimentais: uma fonte de luz (lâmpada quartzo-tungstênio-halogênio (QTH) de 500W); uma barreira d'água para eliminar a radiação infravermelha inerente ao feixe de luz; lentes para focalização do feixe policromático, um modulador de frequência (*chopper*) da marca Perkin-Elmer, modelo 197; outro conjunto de lentes para focalização do feixe de luz; um microfone do tipo eletreto; um amplificador *lock-in* modelo 5105 e um computador para a aquisição dos dados. A amostra, na forma de pastilha prensada a 6 torr, com espessura em torno de 400 μm , é fixada ao microfone com graxa de vácuo. A figura 3.3 mostra um diagrama esquemático de um experimento OPC - PAS.

Figura 3.3 Ilustração de um conjunto para experimento de PAS.



Quando ocorre a absorção da radiação incidente pelo material em estudo uma variação na pressão do gás contido entre a amostra e o microfone da célula é detectado e convertido em um sinal elétrico exibido na tela de um computador. A partir destes dados obtêm-se as curvas de amplitude e fase do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação do *chopper* (LIMA, DE; SCHMITT; et al., 2007).

Do ponto de vista prático, é usado um procedimento gráfico para identificar a contribuição de cada mecanismo no sinal PAS e na fase correspondente (LIMA, DE; SCHMITT; et al., 2007).

I) Difusão térmica: constrói-se em uma mesma figura os gráficos $\ln S$ contra \sqrt{f} e Φ_h (em radianos) contra f . A superposição das regiões retas dessas curvas fornece a região de frequências em que ambas possuem a mesma inclinação a e, seu valor é calculado ajustando-se uma linha reta aos dados na referida região de baixas frequências. Usando-se o módulo do valor da inclinação na expressão 20 obtém-se o valor da difusividade térmica da amostra.

IV) Flexão termo-elástica: grafica-se $\log S$ contra $\log f$ e procura-se uma região de frequências linear cuja inclinação seja ≈ -1 . Ajusta-se o gráfico Φ (em radianos) contra f nesta mesma região de frequências a expressão da fase do sinal PAS (22), e do ajuste o valor da difusividade térmica é obtido diretamente. Os procedimentos acima foram executados através do software Microcal OriginPro 8.0 ou outro similar.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A fim de acompanhar as variações morfológicas, tamanho de partícula e de composição química do pó durante a moagem, foi realizada microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva de raios X. Foi usado um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-6390LV, equipado com microsonda para realização de medida de energia dispersiva de raios X (EDS). Este MEV pertence ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

3.2.5 Tratamento térmico

Ao final da moagem (32 horas), a amostra foi submetida a dois tratamentos térmicos, com temperaturas determinadas através das medidas de DSC, superiores ao pico de cristalização. O primeiro a 550 °C por 3 horas e o segundo a 800 °C por 1 hora.

A amostra prensada em pastilha foi encapsulada em tubo de quartzo, sob atmosfera de argônio, em um forno do tipo mufla.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos pós precursores Cr e Ge

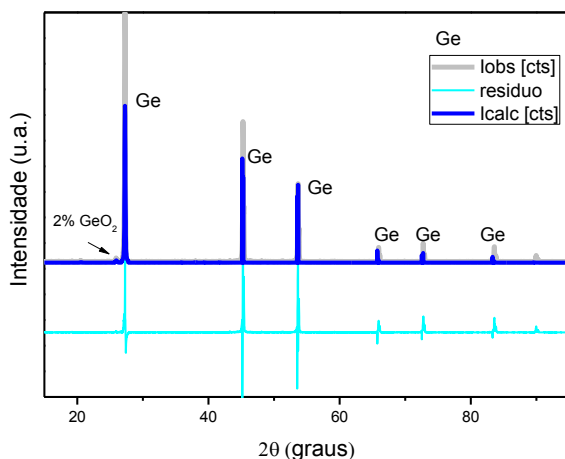
Para estudar a formação das ligas Cr-Ge por moagem mecânica foram utilizados os pós metálicos puros de Cr (Alfa Aesar 99,8% de pureza, <10 μm) e de Ge (Aldrich, 99,999%, <150 μm)

Os pós metálicos foram caracterizados antes da mistura por Difração de Raios X, para verificar possível oxidação. Os difratogramas correspondentes aos pós de germânio e cromo estão apresentados nas figuras 4.1 e 4.2, respectivamente

Ambos elementos foram identificados como do sistema cúbico, sendo o grupo espacial do Cr $Im-3m$ (n° 229, ICDD 089-4164) e do Ge $Fd-3m$ (n°227, ICDD 085-1336).

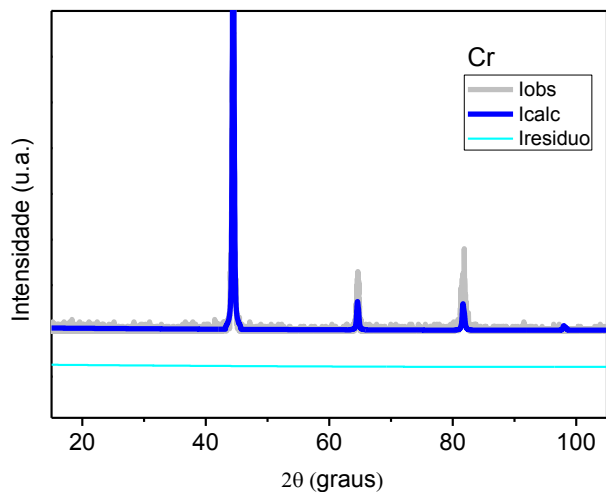
Observou-se a presença de 2% de GeO_2 , calculado através do método de Rietveld no difratograma da figura 4.1, com o uso do programa para computador High Score Plus Panalytical, no pó de germânio metálico.

Figura 4.1 Difratograma de raios X do semimetal puro em pó Germânio, antes do início da moagem, mostrando a presença de 2% de GeO_2 .



(AUTOR)

Figura 4.2 Difratoograma de raios X do metal puro em pó Cromo, antes do início da moagem.



(AUTOR)

Foi estudada uma liga com previsão termodinâmica Cristalina, Cr_3Ge . Para a preparação desta liga, foram usadas as medidas estequiométricas dos pós dos elementos puros Cromo e Germânio.

O cálculo das massas foi feito levando em consideração a proporção entre os elementos na liga desejada e relação entre a massa de esferas e a massa de pó usadas para a moagem: BPR (ball to powder ratio). Considerando-se uma BPR: 3:1, e usando 4 esferas de aço inoxidável de tamanho semelhante, com massa total de 18,1869 g, foram calculadas, para uma liga 75 % Cr e 25 % Ge, as massas a serem usadas de cada elemento: 4,1371 g de Cr e 1,9252 g de Ge.

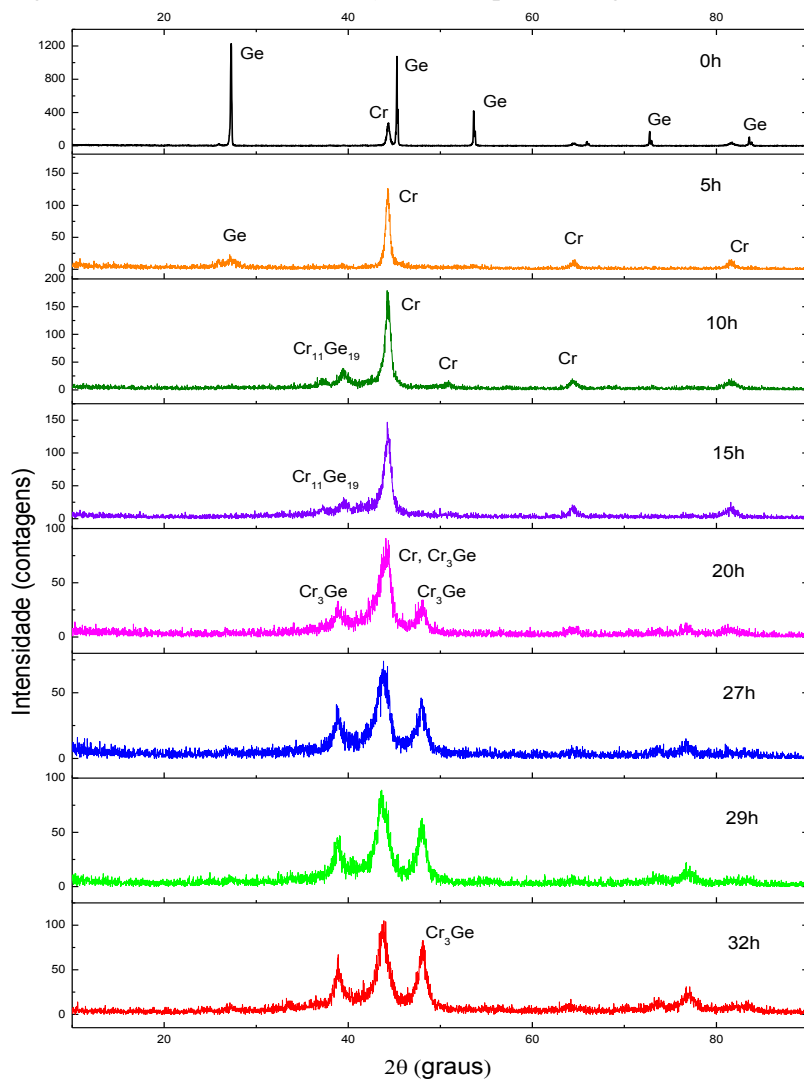
4.2 Caracterização da mistura Cr₇₅Ge₂₅ ao longo do processo de moagem

A fim de acompanhar a cinética de formação da liga nanoestruturada Cr₃Ge por síntese mecânica, medidas de difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram registradas em função do tempo de moagem. Medidas de Espectroscopia fotoacústica (PAS), MEV e DRX foram realizadas para as amostras ao final de 32 horas de moagem, bem como nas amostras tratadas termicamente em 300 °C por 3 horas (TT1) e 800 °C por 1 hora (TT2).

4.2.1 Difração de raios X

A figura 4.3 mostra os padrões DRX para a amostra moída por 5, 10 e 15, 20, 27, 29 e 32 horas. Nesta figura está também mostrado o difratograma da mistura Cr₇₅Ge₂₅ antes da moagem (0 hora). As fases cristalinas presentes foram identificadas com base no ICDD-JCPDS, e estão listadas na tabela 4.1.

Figura 4.3 Padrões DRX em função do tempo de moagem.



(AUTOR)

Tabela 4.1 Fases cristalinas identificadas nos difratogramas das figuras

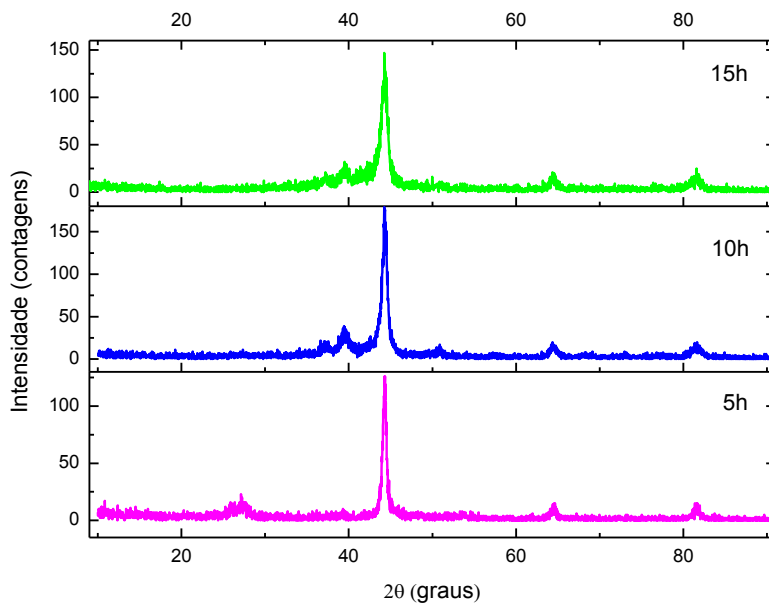
ICDD	Composto	Fase
01-089-4164	Germanium	Ge
01-085-1336	Chromium	Cr
01-070-2924	Chromium germanide	Cr ₃ Ge
01-089-2403	Chromium germanide	Cr ₁₁ Ge ₁₉

Para melhor compreensão da formação da fase Cr₃Ge, a partir da moagem dos pós no formato elementar, os resultados de DRX foram divididos em duas seções: a primeira seção trata dos resultados entre 0 e 15 horas de moagem e a segunda parte trata dos resultados entre 20 e 32 horas de moagem.

4.2.2 DRX para moagem entre 0 e 15h

Analisando os difratogramas da figura 4.3 antes e durante o processo de moagem, observa-se que os picos de difração do Ge diminuíram abruptamente de intensidade até 5 horas de moagem, desaparecendo por completo em 10 horas de moagem. Concomitantemente, os picos referentes ao Cr sofreram alargamento e deslocamento para valores menores de 2θ (aumento do parâmetro de rede). Na figura 4.4 pode-se observar este comportamento.

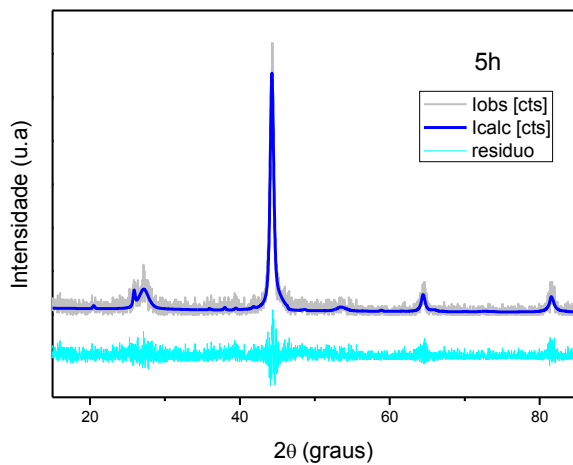
Figura 4.4 Padrões DRX para 5, 10 e 15 horas de moagem.



(AUTOR)

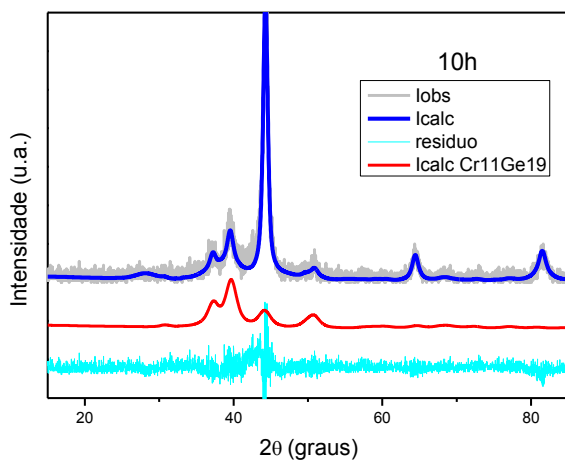
O comportamento observado na figura 4.4 é um indício de formação de solução sólida, envolvendo a dissolução dos átomos de Ge na rede cúbica do Cr. Para comprovar este efeito, os padrões DRX para os tempos de moagem entre 0 e 15 horas foram refinados utilizando o método de Rietveld, através implementado no programa High Score Plus Panalytical. Os padrões refinados estão mostrados nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7. Para os refinamentos, foram usados dados cristalográficos para as fases indexadas mostradas na tabela 4.1.

Figura 4.5 Simulação do padrão DRX correspondente 5 horas de moagem.



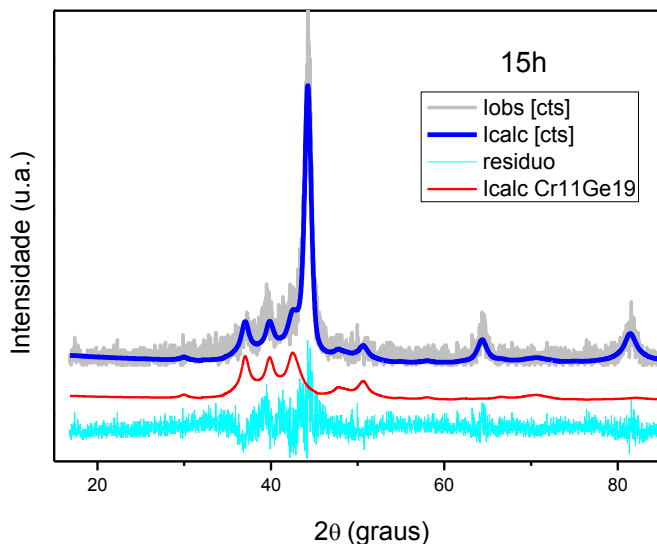
(AUTOR)

Figura 4.6 Simulação do padrão DRX correspondente a 10 h de moagem.



(AUTOR)

Figura 4.7 Simulação do padrão DRX correspondente a 15 horas de moagem.



(AUTOR)

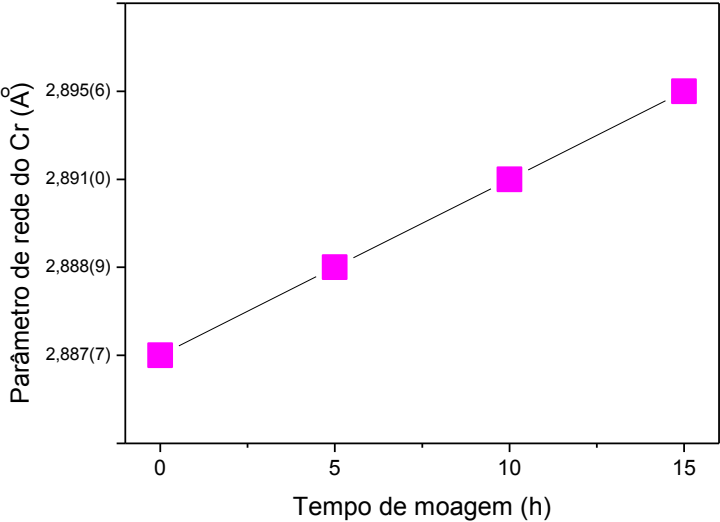
Os resultados obtidos através dos refinamentos estão mostrados na tabela 4.2. O padrão DRX referente a amostra moída por 10 horas mostra uma elevação na radiação *background* no intervalo 2θ entre 30° e 60° , observado na figura 4.3, indicando a formação de uma fase amorfa. Os resultados DSC apresentados na próxima seção confirmam a nucleação desta fase. Esta fase amorfa pode ser formada pelo Ge elementar cujos picos desapareceram dos difratogramas correspondentes às primeiras horas de moagem (até 10 horas), além de uma mistura de ligas Cr-Ge com composição variada.

Tabela 4.2 Parâmetros de redes refinados, tamanho médio de cristalito e microdeformação para os padrões DRX no intervalo de 0 a 15 horas de moagem.

tempo (h)	a Cr (Å)	D Cr (Å)	ε Cr (%)	D Cr ₁₁ Ge ₁₉ (Å)	ε Cr ₁₁ Ge ₁₉ (%)	GOF
0	2,887(7)					
5	2,888(9)	361,5	0,179			0,955
10	2,891(0)	253,7	0,499	99,7	0,521	1,228
15	2,895(6)	195,5	0,692	135,4	1,146	1,472

Da tabela 4.2 pode-se observar que, com o aumento do tempo de moagem, os parâmetros de rede do Cr aumentam indicando a formação de uma solução sólida de Ge no Cr. A figura 4.8 Mostra este comportamento.

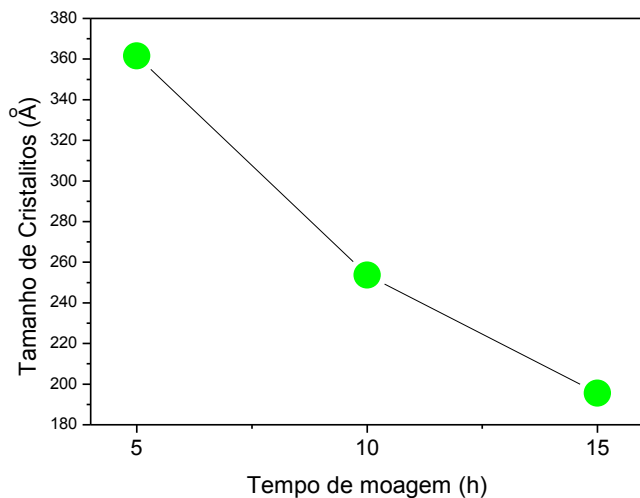
Figura 4.8 Variação do parâmetro de rede do Cromo em função do tempo de moagem.



(AUTOR)

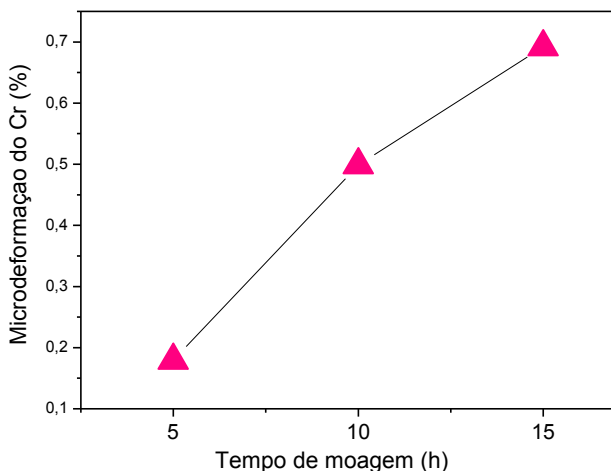
Os raios atômicos do Cr (1,25 Å) e do Ge (1,23 Å) são bastante próximos, possuindo o Ge menor raio atômico. O aumento no parâmetro de rede do Cr indica que o processo de moagem está inserindo tensões e defeitos em sua estrutura. Além disso, as larguras dos picos (FWHM) referentes ao Cr aumentam com o tempo de moagem, indicando a diminuição do tamanho médio dos cristalitos e o aumento da microdeformação, apresentados na Figura 4.9 e 4.10, respectivamente.

Figura 4.9 Variação do tamanho médio de cristalito do Cromo em função do tempo de moagem.



(AUTOR)

Figura 4.10 Microdeformação do Cromo em função do tempo de moagem.



(AUTOR)

No difratograma correspondente a 10 horas, novos picos localizados em $37,2^\circ$ e $39,5^\circ$ foram observados e são atribuídos a nucleação da fase metaestável $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$. Esta fase permanece presente até 15 horas de moagem. Neste período observamos um aumento em seu tamanho médio de cristalito (tabela 4.2).

4.2.3 DRX para moagem entre 20 e 32 horas

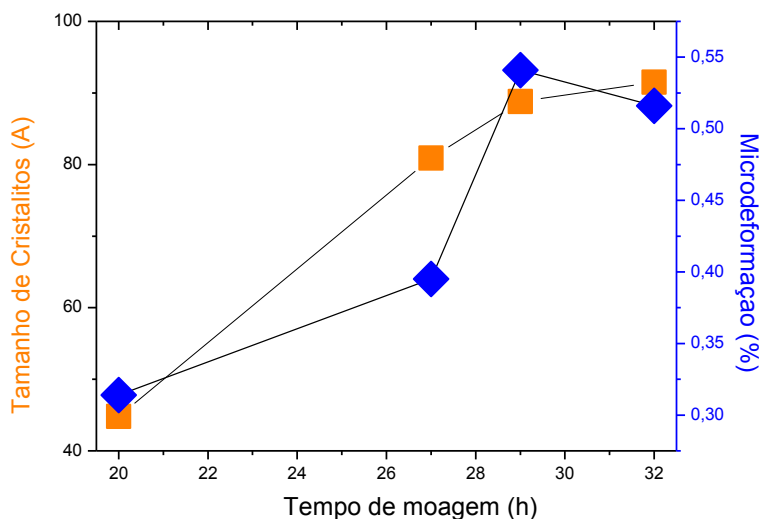
No difratograma correspondente a 20 horas de moagem (figura 4.3), além dos picos referentes ao Cr (solução sólida), é observado o surgimento de novos picos nas posições 2θ : $39,2^\circ$ e $48,1^\circ$ os quais correspondem à fase Cr_3Ge , objeto deste estudo. O pico principal desta fase (012) em $43,7^\circ$ se sobrepõe ao principal do Cr (011) em $44,3^\circ$.

Medidas de difração foram realizadas para os tempos de moagem de 27, 29 e 32 horas, e os correspondentes padrões obtidos foram refinados por Rietveld. Esses tempos foram sendo definidos ao longo do processo, de acordo com a diminuição da fase amorfa observada através da variação de entalpia obtida na análise dos termogramas DSC apresentados na próxima seção. A tabela 4.3 mostra os valores dos tamanhos médios de cristalito para a fase Cr_3Ge bem como os valores de microdeformação e critério de qualidade dos ajustes para cada tempo de moagem. Estes resultados estão graficados na figura 4.11, a fim de melhor serem observados.

Tabela 4.3 Tamanhos médios de cristalito para a fase Cr_3Ge e microdeformação, com critérios de qualidade dos ajustes.

Tempo de moagem (h)	D Cr_3Ge (Å)	ϵ (%)	GOF
20	44,8	0,314	1,35
27	80,9	0,395	1,30
29	88,8	0,541	1,48
32	91,5	0,516	1,44

Figura 4.11 Variação do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da fase Cr_3Ge em função do tempo de moagem.



(AUTOR)

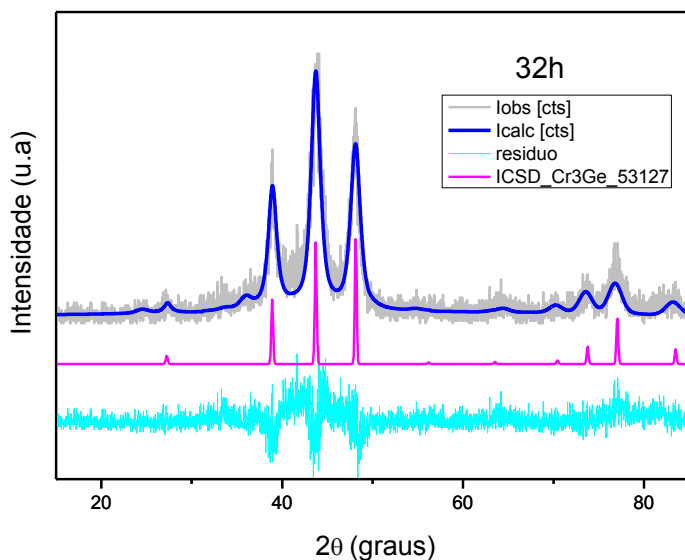
O comportamento observado na figura 4.11 mostra que a fase Cr_3Ge possui crescimento acentuado entre 20 e 29 horas de moagem. Em 32 horas de moagem, observa-se a formação de um patamar, o que indica que a fase Cr_3Ge está atingindo sua máxima fração percentual. Este crescimento é causado à custa da diminuição da fase Cr e diminuição da fase amorfa, que foi nucleada em 10 horas de moagem, conforme será mostrado na próxima seção. Ainda na figura 4.11, observa-se que a microdeformação da fase Cr_3Ge também aumenta com o tempo de moagem até 29 horas, apresentando um leve declínio entre 29 e 32 horas, que pode ser considerado uma estabilização da fase.

Neste intervalo de moagem entre 20 e 32 horas não foram observadas nucleações de novas fases. Observou-se apenas o crescimento da fase nanocristalina Cr_3Ge . Prosseguir com a moagem poderia causar a contaminação da amostra com Fe. Assim, o processo de

moagem foi interrompido em 32 horas. Nas próximas seções são abordados os resultados envolvendo outras caracterizações desta amostra.

A figura 4.12 mostra o refinamento para a amostra moída por 32 horas. O padrão teórico da fase Cr_3Ge também está mostrado nesta figura para comparação.

Figura 4.12 Simulação do padrão DRX correspondente a 32 horas de moagem.



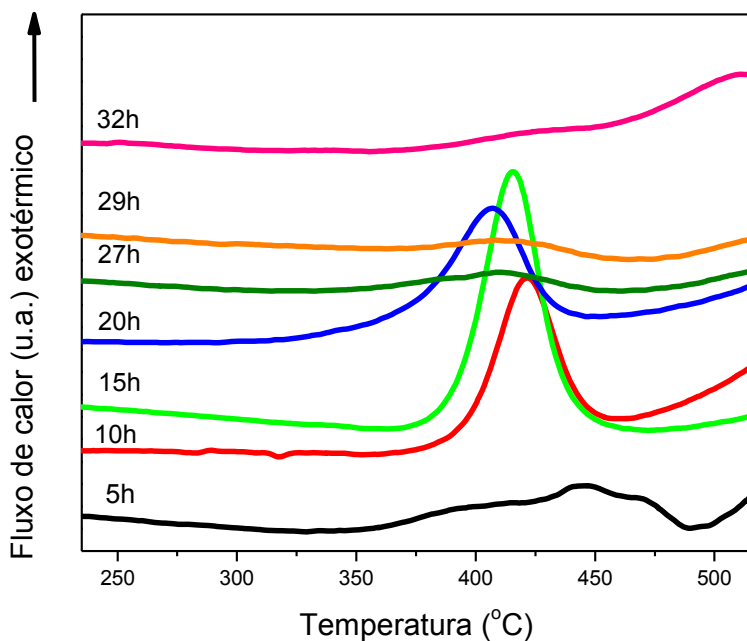
(AUTOR)

Para 32 horas de moagem foram obtidos os seguintes valores para os parâmetros de rede: $a = b = c = 4,6339 \text{ \AA}$ (93,45%) e $a = b = c = 2,9025 \text{ \AA}$ (6,55%) para as fases Cr_3Ge e Cr , respectivamente. Os valores entre parênteses indicam as frações percentuais de fase.

4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

As amostras moídas entre 5 e 32 horas foram submetidas a ensaios DSC, a fim de investigar a estabilidade térmica da solução sólida de Ge no Cr, a estabilidade térmica da fase Cr_3Ge , bem como comprovar a existência de uma fase amorfa que é nucleada em 10 horas de moagem. A Figura 4.13 mostra os termogramas medidos, usando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$. As medidas foram realizadas sob um fluxo de Nitrogênio gasoso de 50 ml/min .

Figura 4.13 Variação do fluxo de calor em função da temperatura da amostra $\text{Cr}_{75}\text{Ge}_{25}$ com 5, 10, 15, 20, 27, 29 e 32 horas de moagem.



(AUTOR)

Com exceção dos termogramas referentes a 5 e 32 horas de moagem, os demais mostram um pico exotérmico bem definido entre 400-450 °C, o qual é associado a cristalização de uma fase amorfa Cr-Ge. O termograma medido para a amostra moída por 5 horas mostra o pico referente à cristalização da fase amorfa sobreposto a uma banda exotérmica bastante larga, entre 350 e 500 °C, característica de processos de difusão atômica e relaxação. Para a amostra moída por 32 horas o pico de cristalização não é mais observado, uma vez que a fase amorfa foi consumida durante o crescimento da fase Cr₃Ge, o que está de acordo com o aumento do tamanho médio de cristalitos para a fase Cr₃Ge, mostrado na figura 4.11.

A variação de entalpia devido à cristalização de fase amorfa pode ser obtida calculando-se a área do pico de cristalização do termograma. A tabela 4.4 mostra os valores de temperatura de pico e variação da entalpia obtidos dos gráficos DSC em função do tempo de moagem.

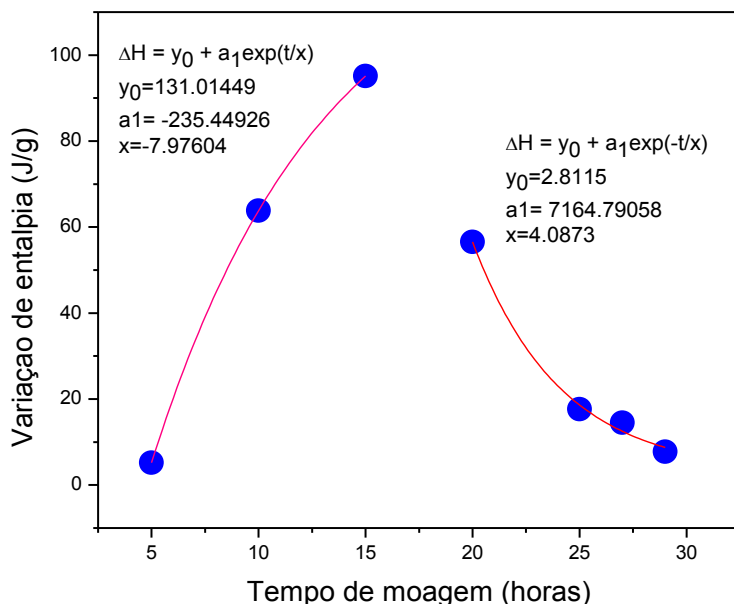
Tabela 4.4 Valores de temperatura de pico e variação da entalpia obtidos dos gráficos DSC em função do tempo de moagem.

Tempo moagem (horas)	Temperatura de pico (°C)	Variação da entalpia (J/g)
5	446,39	5,224
10	421,14	63,81
15	415,72	95,11
20	406,34	56,58
25	408,26	17,62
27	410,75	14,47
29	418,54	7,726
32	--	--

As figuras 4.14 e 4.15 mostram a variação de entalpia e a temperatura de pico, respectivamente, em função do tempo de moagem para as amostras moídas por amostras moídas por 5, 10, 15, 20, 27, 29 e 32 horas. Observa-se um aumento da fração volumétrica da fase amorfa

(diretamente relacionada ao aumento da variação da entalpia do pico de cristalização) até 15 horas de moagem, onde seu máximo é atingido. A partir de 15 horas, a fração de fase amorfa diminui até atingir um mínimo em 29 horas. Deste modo, podemos concluir que em 15 horas de moagem temos o máximo de fração de fase amorfa para as amostras em função do tempo de moagem.

Figura 4.14 Variação de entalpia em função do tempo de moagem para amostras moídas por 5, 10, 15, 20, 27 e 29 horas.



(AUTOR)

Estas duas curvas foram submetidas separadamente a um ajuste matemático através do Programa Origin 7.0, apresentando comportamento exponencial, do tipo:

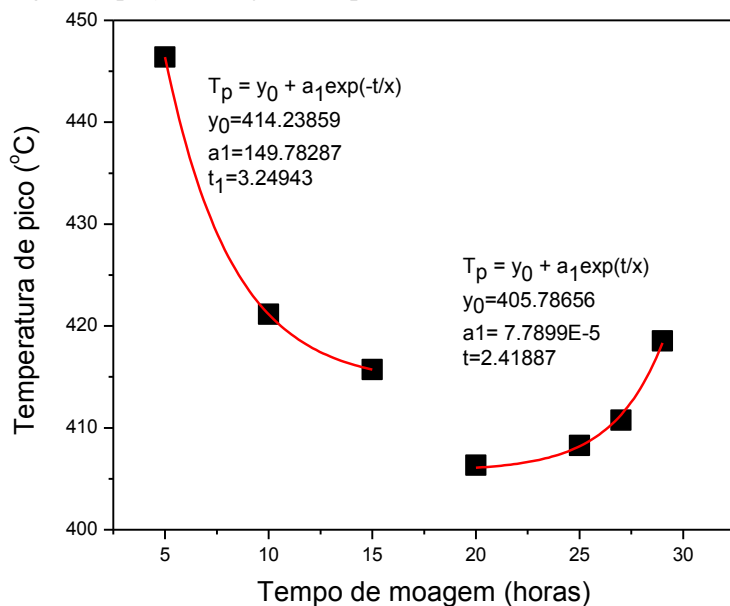
$$\Delta H(\text{J/g}) = y_0 + a_1 \exp(\pm x/t) \quad (25)$$

Os valores obtidos no ajuste das curvas da figura 4.14 estão apresentados no quadro 4.1.

Quadro 4.1 Valores referentes ao ajuste matemático das duas curvas da figura 4.14.

1ª parte Curva: 5-15 horas	2ª parte Curva: 20-29 horas
$\Delta H(J/g) = y_0 + a_1 \exp(t/x)$	$\Delta H(J/g) = y_0 + a_1 \exp(-t/x)$
$y_0 = 131.01449$	$y_0 = 2.8115$
$a_1 = -235.44926$	$a_1 = 7164.79058$
$x = -7.97604$	$x = 4.0873$

Figura 4.15 Temperatura de pico de cristalização em função do tempo de moagem. Equações de ajustes exponenciais.



(AUTOR)

Os valores obtidos no ajuste das curvas da figura 4.15 estão apresentados no quadro 4.2.

Quadro 4.2 Valores referentes ao ajuste matemático das duas curvas da figura 4.15.

1ª parte Curva: 5-15 horas	2ª parte Curva: 20-29 horas
$T_p(^{\circ}\text{C}) = T_p = y_0 + a \exp(-t/x_1)$	$T_p(^{\circ}\text{C}) = T_p = y_0 + a \exp(t/x)$
$y_0=414.23859$	$y_0=405.78656$
$a_1=149.78287$	$a_1= 7.7899\text{E-}5$
$x_1=3.24943$	$x=2.41887$

Os gráficos apresentados nas figuras 4.14 e 4.15 apresentam comportamento não linear. Além disso, observa-se mudança no comportamento entre 15 e 20 horas de moagem, podendo-se dividir ambos os gráficos em duas curvas distintas, de 5-15 horas e de 20-29 horas. Essa mudança de comportamento está diretamente relacionada com a cristalização da nova fase Cr_3Ge , evidenciada nas análises de difração de raios X (figura 4.3) entre 15 e 20 horas de moagem. Da mesma forma, tem-se em 15 horas de moagem a máxima variação de entalpia, isto é, a máxima quantidade de fase amorfa formada. Portanto, todo o processo divide-se em duas grandes etapas:

0-15 horas – formação da fase amorfa e da solução sólida de Ge em Cr;

15-32 horas – cristalização da fase Cr_3Ge .

4.4 Microscopia eletrônica de varredura

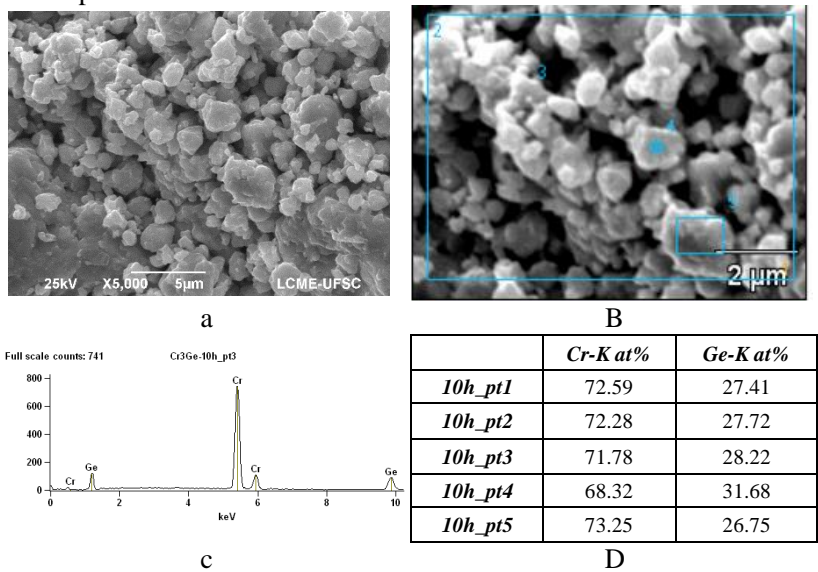
Micrografias do pó obtido com 10, 20 e 32 horas de moagem estão apresentadas nas figuras 4.16, 4.17 e 4.18, respectivamente. A análise química elementar também está mostrada nas figuras.

A amostra moída por 10 horas apresentou uma considerável variação de composição química. O tamanho de partícula médio medido foi de $1,853 \pm 0,234 \mu\text{m}$. O formato das partículas assemelha-se a placas finas empilhadas, com bordas irregulares. Este tipo de morfologia é típica de um sistema dúctil-dúctil sob moagem mecânica, descrito na literatura (SURYANARAYANA, C, 2001).

Após 20 horas de moagem, as placas ficaram menos definidas, mais fragmentadas, com bordas e tamanhos bastante irregulares. A composição química, por outro lado, apresentou-se praticamente homogênea. O tamanho de partícula médio medido foi $7,411 \pm 7,292 \mu\text{m}$.

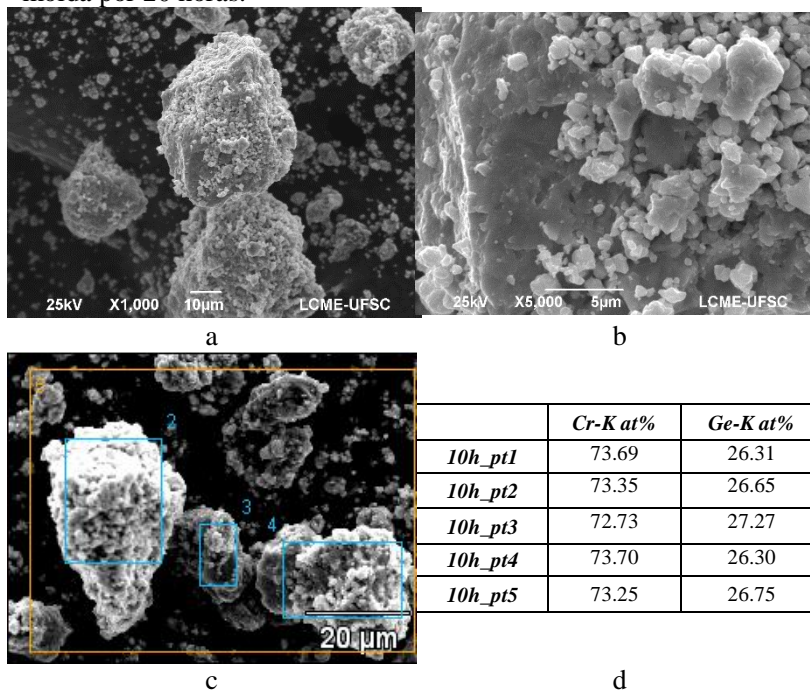
Com 32 horas, as partículas apresentaram composição química, tamanho e formato mais homogêneos, com bordas arredondadas, apesar de formarem grandes aglomerados. O tamanho de partícula médio medido foi $1,420 \pm 0,828 \mu\text{m}$.

Figura 4.16. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Cr75Ge25 moída por 10 horas.



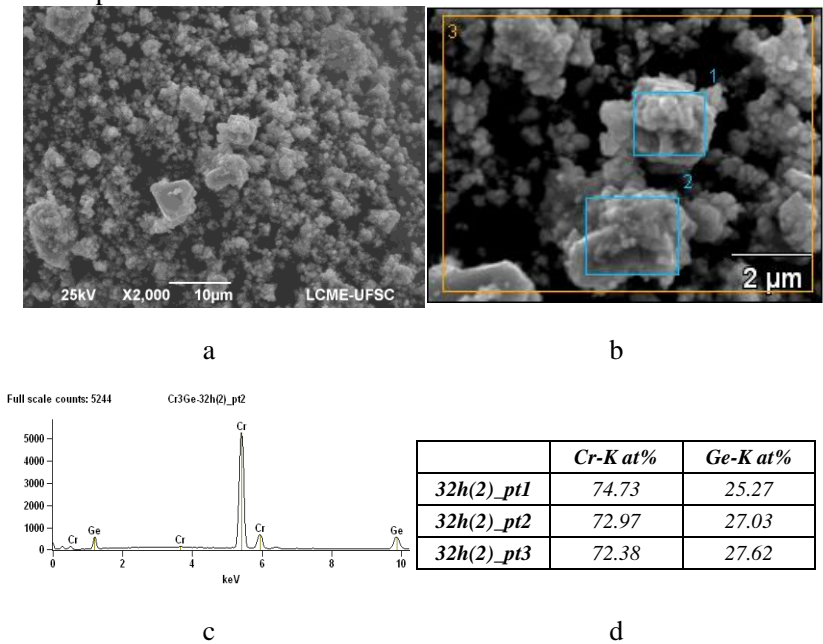
(AUTOR)

Figura 4.17. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Cr75Ge25 moída por 20 horas.



(AUTOR)

Figura 4.18. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Cr75Ge25 moída por 32 horas.

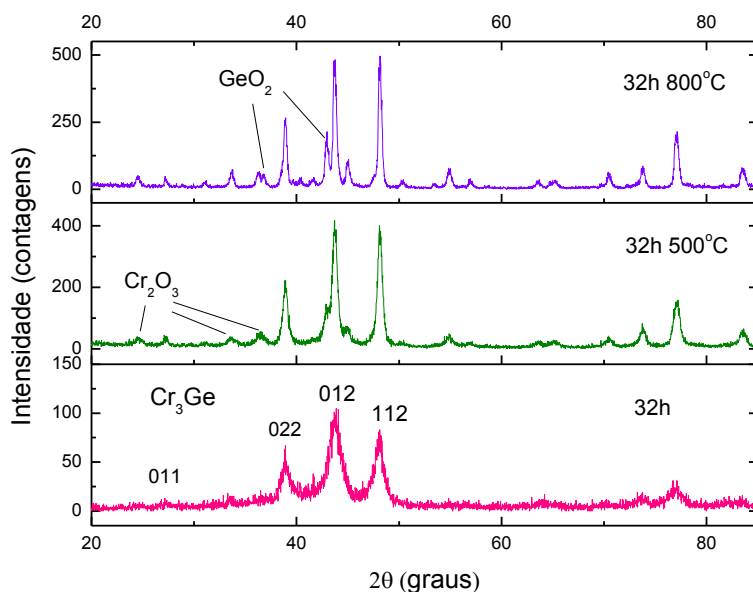


(AUTOR)

4.5 Resultados de DRX para a amostra moída por 32h e tratada termicamente.

A amostra moída por 32 horas foi submetida a dois tratamentos térmicos, o primeiro a 550 °C por 3 horas e o segundo a 800 °C por 1 hora. Ao final de cada tratamento, medidas de DRX foram realizadas e estão mostradas na figura 4.19. Observa-se nessa figura uma melhora significativa na cristalinidade da fase Cr_3Ge em função dos tratamentos térmicos, indicando aumento do tamanho médio de cristalitos e diminuição da microdeformação. Adicionalmente as fases Cr_2O_3 e GeO_2 foram nucleadas.

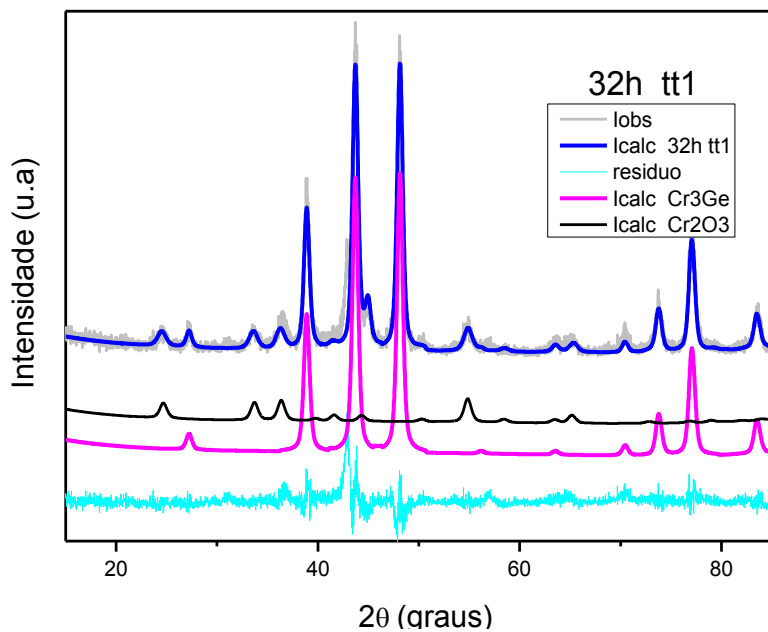
Figura 4.19. DRX da amostra moída por 32 horas e tratada termicamente a 500 °C por 3 horas e 800 °C por 1 hora.



(AUTOR)

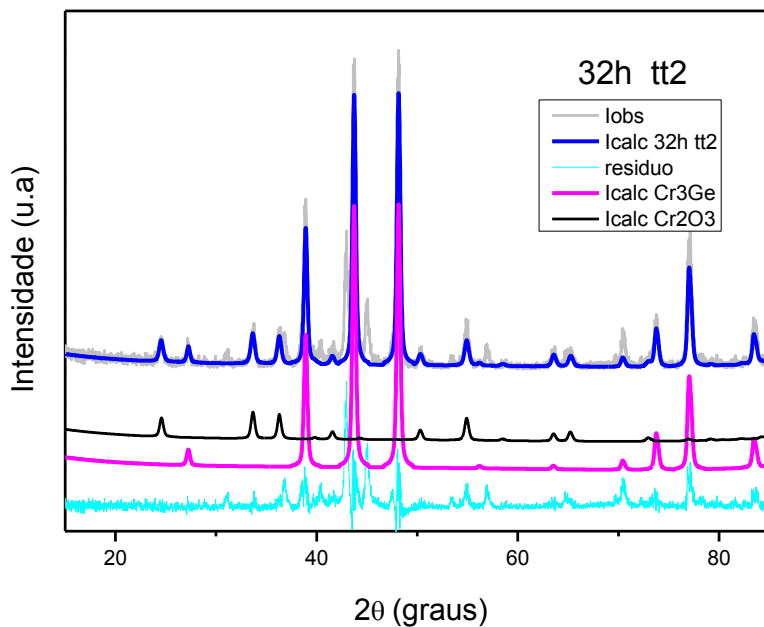
O método de Rietveld foi aplicado a estes padrões e os refinamentos estão mostrados nas figuras 4.20 e 4.21.

Figura 4.20. Refinamento Rietveld da amostra moída por 32 horas e tratada termicamente a 500 °C por 3 horas.



(AUTOR)

Figura 4.21. Refinamento Rietveld da amostra moída por 32 horas e tratada termicamente a 800 °C por 1 hora.



(AUTOR)

Os resultados obtidos através dos refinamentos das figuras 4.20 e 4.21 estão mostrados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 Parâmetro de rede, tamanhos de cristalito e microdeformação da fase Cr_3Ge , calculados para a amostra moída por 32 horas e tratada termicamente a 500 °C por 3 horas (TT1) e 800 °C por 1 horas (TT2).

AMOSTRA	$a\text{Cr}_3\text{Ge}$ (Å)	FWMH	$\text{Cr}_3\text{Ge D}$ (Å)	ϵ (%)	% Cr_3Ge	% Cr_2O_3	GOF
		Cr_3Ge (012) (graus)					
32h	4,6538(5)	0,9126	91,5	0,516	90,2	9,2	1,44
32h TT1	4,6290(7)	0,5456	181,2	0,092	84,8	15,2	1,93
32h TT2	4,6298(3)	0,3711	321,5	0,086	77,1	28,2	3,50

A partir da tabela 4.5 podemos observar que o tamanho médio dos cristalitos da fase Cr_3Ge , aumentou consideravelmente após a realização dos tratamentos térmicos. A microdeformação diminuiu, mostrando que os tratamentos térmicos foram eficientes no sentido de eliminar grande parte dos defeitos causados pela moagem mecânica.

4.6 Resultados de Espectroscopia de Absorção Fotoacústica

Medidas PAS foram realizadas na amostra após 32 horas de moagem e após a realização dos tratamentos térmicos TT1 e TT2.

Uma vez que não foi encontrado o valor de α na literatura para a liga Cr₃Ge, este foi estimado utilizando a equação 28.

$$K_t = \rho C_p \alpha \quad (28)$$

O programa TAPP software (versão 2.0) fornece os valores de $\rho = 7639 \text{ kg m}^{-3}$ e $C_p = 409 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para Cr₃Ge. O valor de resistividade elétrica, $\rho_e = 0.305 \text{ } \mu\Omega\text{m}$ à temperatura ambiente, foi obtido na literatura (BONDAREV; SAMSONOV, 1964). Sendo a condutividade elétrica σ_e o recíproco de ρ_e , $\sigma_e = 3,2787 \times 10^6 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, indicando que esta fase tem o caráter de material condutor ($\sigma_e > 10^5 \text{ } \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ e energia de gap $E_g = 0$). A condutividade térmica K_t e a condutividade elétrica σ_e estão relacionadas pela equação de Wiedemann-Franz, equação 29 (KITELL, 1978).

$$K_t = L \sigma_e T \quad (29)$$

onde $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ é o número de Lorenz e T é a temperatura absoluta. Usando o valor de σ_e a temperatura ambiente, chega-se ao valor de $K_t = 24 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Usando o valor de K_t na equação 28, o valor da difusividade térmica $\alpha = 7.685 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ou $0,07685 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ é encontrado. Esse resultado pode ser comparado aos valores obtidos experimentalmente para a amostra ao final da moagem, onde a fase Cr₃Ge é predominante, e para a mesma amostra submetida aos tratamentos térmicos já descritos, sendo da mesma ordem de grandeza, apesar da amostra usada para as medidas experimentais serem nanoestruturadas e em pó, diferente das que deram origem aos valores obtidos na literatura e usados para o cálculo teórico.

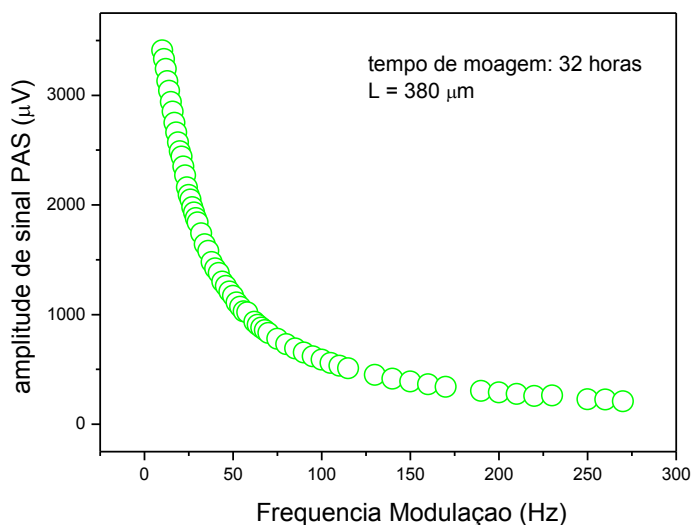
A frequência característica $f_c = \alpha / (\pi l_s^2)$, onde l_s é a espessura da amostra, é a frequência de modulação correspondente à transição do regime termicamente fino ($f < f_c$) ao termicamente espesso ($f > f_c$). Neste trabalho, a amostra com maior espessura é aquela tratada termicamente em 500°C por 1h (TT1) onde $l_s = 475 \text{ } \mu\text{m}$. Uma

frequência característica de 10,8 Hz foi calculada. Assim os dados foram coletados no intervalo de frequência de 10 a 270 Hz.

Experimentalmente, os valores de difusividade térmica para as amostras moída por 32 horas, contendo a fase Cr_3Ge foram determinados seguindo o procedimento descrito na seção 4.5. O mesmo foi feito para a amostra moída após ser submetida a dois tratamentos térmicos consecutivos, TT1 e TT2, já detalhados. Os resultados estão apresentados a seguir.

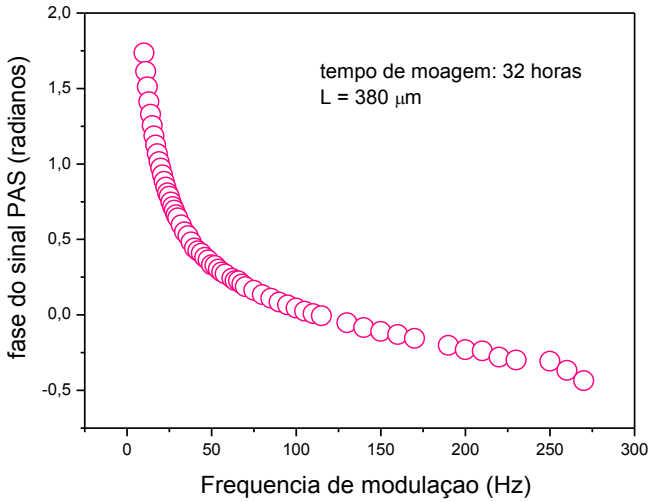
As figuras 4.22 e 4.23 mostram o sinal fotoacústico e a fase fotoacústica em função da frequência de modulação para a amostra moída por 32 horas.

Figura 4.22. Sinal fotoacústico para a amostra moída por 32 horas.



(AUTOR)

Figura 4.23. Fase fotoacústica para a amostra moída por 32 horas.

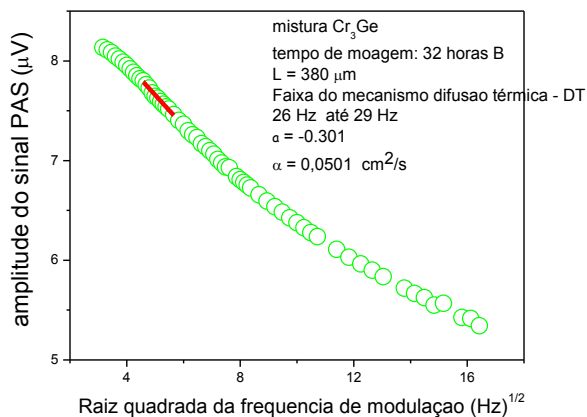


(AUTOR)

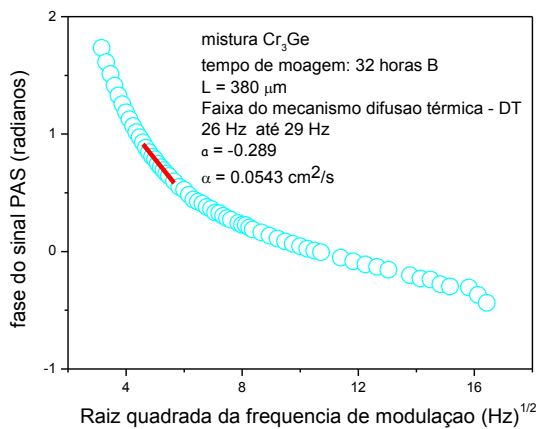
Pode-se observar que tanto a amplitude quanto a fase do sinal PAS diminuem com o acréscimo da frequência de modulação. Dentre os mecanismos possíveis, observou-se que somente a termalização não radioativa intrabanda (difusão térmica) e flexão termoelástica contribuem ao sinal PAS. A difusão térmica ocorre em regime de baixa frequência, seguida pela flexão termoelástica.

A figura 4.24 a) e b) mostra o sinal e a fase fotoacústicos plotados na forma $\ln S$ contra \sqrt{f} e Φ_h (em radianos) contra \sqrt{f} para a amostra moída por 32 horas. Entre 26 e 29 Hz é observado uma região com inclinações semelhantes, indicando que o mecanismo de difusão térmica é a principal contribuição para a amplitude e fase do sinal PAS na região mencionada. Neste intervalo de frequência de modulação, as inclinações da amplitude e da fase são iguais a -0,301 e -0,289, para a amplitude e fase, respectivamente. Usando a expressão 20 os valores calculados para α são 0,0501 cm^2/s e 0,0543 cm^2/s .

Figura 4.24. a) $\ln S$ contra \sqrt{f} ; b) Φh (em radianos) contra \sqrt{f} para a amostra moída por 32 horas.



a)

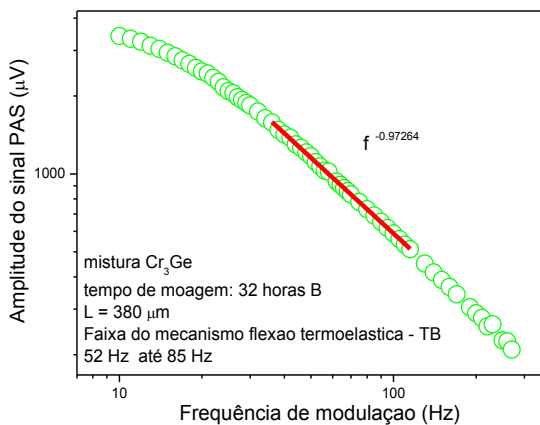


b)

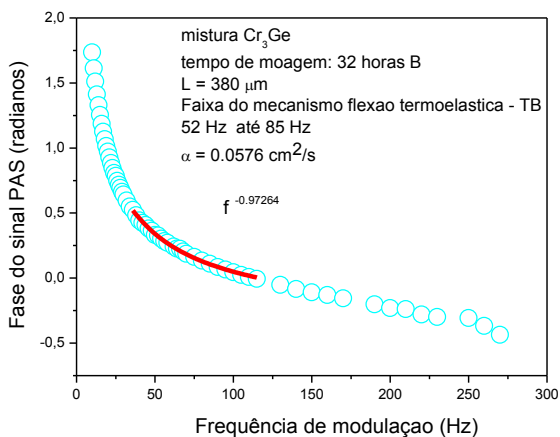
(AUTOR)

A figura 4.25 a) e mostra os gráficos $\log S$ contra $\log f$ e b) Φ_h (em radianos) contra f para a amostra moída por 32 horas.

Figura 4.25. a) $\log S$ contra $\log f$ e b) Φ_h (em radianos) contra f para a amostra moída por 32 horas.



a)



b)

(AUTOR)

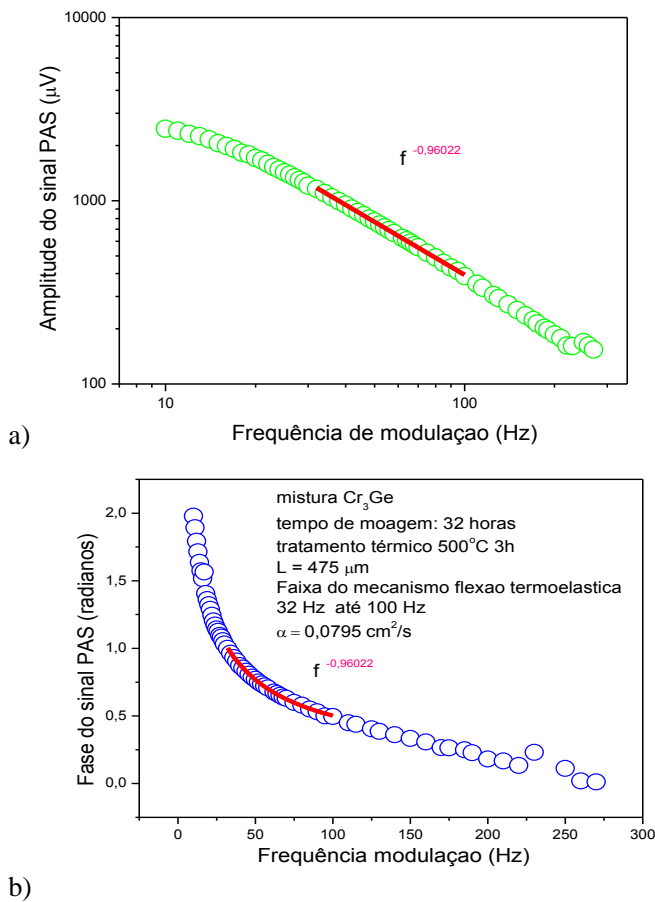
De acordo com a figura 4.25 a), no intervalo de frequência entre 52 e 85 Hz uma dependência do sinal de $f^{-0.97}$ é observado. Esta dependência é característica do mecanismo de flexão termoelástica. A expressão para a fase (equação 21) foi aplicada no mesmo intervalo de frequência na figura 4.25 b) e para o melhor ajuste um valor de $\alpha = 0,0576 \text{ cm}^2/\text{s}$ foi obtido.

Comparando o valor obtido experimentalmente para a amostra moída por 32 horas, com aquele calculado com base nos dados disponíveis na literatura ($0,07685 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) percebe-se que o valor experimental é menor do que o calculado, o que era esperado devido ao caráter nanoestruturado da amostra moída.

A figura 4.26.a) e b) mostra os gráficos $\log S$ contra $\log f$ e Φ_h (em radianos) contra f para a amostra tratada termicamente em 500°C por 3 horas.

De acordo com a figura 4.26.a) no intervalo de frequência entre 32 e 100 Hz uma dependência do sinal de $f^{-0.96}$ é observado. Esta dependência é característica do mecanismo de flexão termoelástica. A expressão para a fase (equação 21) foi aplicada no mesmo intervalo de frequência na figura 4.26.b) e, para o melhor ajuste um valor de $\alpha = 0,0794 \text{ cm}^2/\text{s}$ foi obtido. Este valor é maior que o obtido para amostra moída por 32h ($0,0576 \text{ cm}^2/\text{s}$) e está condizente com o aumento no tamanho médio de cristalitos e, diminuição da microdeformação para a amostra TT1. Este valor também é bastante próximo do valor calculado ($0,07685 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), o que valida a estimativa para o cálculo do valor de α .

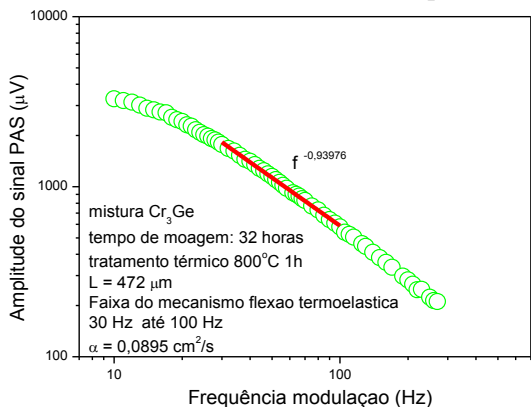
Figura 4.26. a) $\log S$ contra $\log f$ e b) Φh (em radianos) contra f para a amostra tratada termicamente em 500 °C por 3 horas.



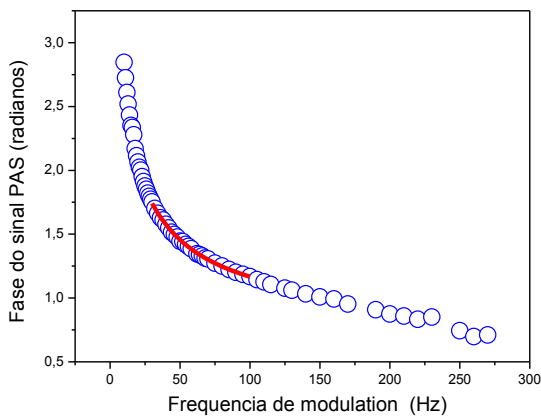
(AUTOR)

A figura 4.27.a) e b) mostra os gráficos $\log S$ contra $\log f$ e Φ_h (em radianos) contra f para a amostra tratada termicamente em 800 °C por 1 hora.

Figura 4.27. a) $\log S$ contra $\log f$ e b) Φ_h (em radianos) contra f para a amostra tratada termicamente em 800 °C por 1 hora.



a)



b)

(AUTOR)

De acordo com a figura 4.27.a no intervalo de frequência entre 30 e 100 Hz uma dependência do sinal de $f^{-0.93}$ é observado. Esta dependência é característica do mecanismo de flexão termoeelástica. A expressão para a fase (equação 21) foi aplicada no mesmo intervalo de frequência na figura 4.27.b) e, para o melhor ajuste um valor de $\alpha = 0,0895 \text{ cm}^2/\text{s}$ foi obtido. Este valor também é maior que o obtido para amostra moída por 32 horas ($0,0576 \text{ cm}^2/\text{s}$) e está condizente com o aumento no tamanho médio de cristalitos e, diminuição da microdeformação para a amostra TT2.

Os valores de α obtidos através das medidas PAS estão listados na tabela 4.6. Não foi possível isolar o mecanismo da difusão térmica (DT) para as amostras TT1 e TT2.

Tabela 4.6 Valores de difusividade térmica α obtidos através das medidas de PAS e do índice de mérito ZT da fase Cr_3Ge recém produzida (amostra com 32 horas de moagem) e após os dois tratamentos térmicos consecutivos (TT1 e TT2).

moagem (horas)	$\alpha_{\text{DT}} \text{ sinal}$ (cm^2/s)	$\alpha_{\text{DT}} \text{ fase}$ (cm^2/s)	α_{TB} (cm^2/s)	ZT
32	0,0501	0.0543	0.0576	0,0633
32 TT1	-	-	0,0794	0,0528
32 TT2	-	-	0,0895	0,0440

Como já mencionado, o desempenho de um material termoeelétrico pode ser melhorado se a condutividade térmica for reduzida sem causar diminuição na condutividade elétrica. É bem relatado na literatura que materiais que possuem pequeno tamanho de cristalito podem ter eficiência de conversão termoeelétrica otimizada, devido a diminuição da condutividade térmica (UR et al., 2003). Materiais com desempenho termoeelétrico otimizado devem possuir figura de mérito (ZT), já definida na seção maior que 1. Como mostrado anteriormente, a amostra moída por 32 horas possui dimensões nanométricas. Desta forma, é interessante estimar a influência do tamanho de cristalito nanométrico na figura de mérito, ZT. A

condutividade térmica K_t foi estimada usando a expressão definida previamente e o calor específico C_p foi obtido pelo programa TAPP. A partir do refinamento de Rietveld dos padrões de DRX após 32 horas de moagem, obteve-se o valor de densidade $\rho = 7628,624 \text{ kgm}^{-3}$. Considerando a difusividade térmica $\alpha = 0,0549 \times 10^{-4} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ obtida após 32 horas de moagem, o valor de $K_t = 17,972 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ foi calculado. Esse valor é ligeiramente menor que o calculado previamente usando a relação de Wiedemann-Franz ($K_t = 24 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Não foi encontrado na literatura o valor do coeficiente de Seebeck para a liga Cr_3Ge . Como já mencionado anteriormente, para a liga $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$, foram publicados valores a temperatura ambiente de resistividade elétrica, $\rho_e = 1,7 \text{ }\mu\Omega\text{-m}$ ($\sigma_e = 0.5882 \times 10^6 \text{ }\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$), condutividade térmica, $K_t = 4,1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, e o coeficiente de Seebeck, $S \approx 34 \text{ }\mu\text{V/K}$ (CAILLAT et al., 1997). Usando estes valores na expressão para o cálculo da figura de mérito (equação 2), um valor para $ZT \approx 0,0498$ foi obtido. Para estimar ZT para a fase Cr_3Ge , consideramos que o coeficiente Seebeck para esta fase é semelhante ao da fase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$. Assim, o valor de $S \approx 34 \text{ }\mu\text{V/K}$ foi assumido. Usando este valor S com os valores de σ_e e K_t previamente calculados e assumindo $T = 300 \text{ K}$, o valor para $ZT = 0,0633$ foi obtido. Esse valor é pouco maior que o da fase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$, sugerindo que a diferença possa estar associada à composição química e/ou à forma nanoestruturada da amostra Cr_3Ge .

Para comparação, calculando de outra maneira, assumiu-se que o coeficiente de Seebeck Cr_3Ge pode ser descrito como uma soma ponderada dos valores correspondentes de Cr e Ge puros. Na literatura, encontram-se os valores de $S = 12 \text{ }\mu\text{V/K}$ para Cr puro (SCHRODER, 1967) e S entre 150 e 400 $\mu\text{V/K}$ para Ge puro próximo à temperatura ambiente (HUI; CORRA, 1967). Assim, para uma mistura binária de Cr e Ge com composição nominal $\text{Cr}_{75}\text{Ge}_{25}$, valores ponderados do coeficiente de Seebeck $\langle S_{\text{Cr}_{75}\text{Ge}_{25}} \rangle = 46,5$ e 109 $\mu\text{V/K}$ foram obtidos. Considerando $\sigma_e = 3,2787 \times 10^6 \text{ }\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, $K_t = 17,972 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\langle S_{\text{Cr}_{75}\text{Ge}_{25}} \rangle$, e $T = 300 \text{ K}$ na expressão para ZT , valores de $ZT = 0,1133$ e 0,6502 foram calculados para $\text{Cr}_{75}\text{Ge}_{25}$. Estes valores são uma ordem de magnitude maiores que aqueles previamente calculados para a fase Cr_3Ge ou que os reportados para a fase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$, sugerindo que eles são elevados para o sistema Cr-Ge. É claro que, para uma avaliação mais

precisa de ZT , os parâmetros ρ_e , C_p , e S para a amostra nanoestruturada Cr_3Ge deveriam ser medidos.

Cálculos semelhantes foram feitos para a amostra submetida aos dois tratamentos térmicos, e os valores de ZT correspondentes estão apresentados também na tabela 4.6. Desta tabela pode-se observar claramente que ZT diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, devido ao aumento da difusividade térmica, fato esperado pela diminuição dos defeitos e aumento do tamanho médio de cristalitos.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, uma fase nanoestruturada Cr_3Ge foi produzida com sucesso por síntese mecânica, de acordo com o previsto pelo modelo termodinâmico.

Uma análise termodinâmica sugere que outras ligas pobres em Cr podem também ser formadas. De fato, a fase cristalina $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$, uma solução sólida de Ge em Cr e uma fase amorfa foram formadas durante o processo. Para tempos de moagem maiores que 15 horas, estas fases se decompuseram dando origem à uma única fase cristalina, Cr_3Ge , que permaneceu estável até o final do processo, estudado até 32 horas de moagem.

A formação da fase amorfa foi comprovada por formação de picos de cristalização nas medidas de DSC. A natureza dessa fase amorfa não pode ser determinada, mas acredita-se que seja composta de Ge amorfo e de várias composições de Cr_xGe_y .

A fase nanoestruturada Cr_3Ge apresentou tamanho de cristalito $D = 91,5 \text{ \AA}$ e microdeformação $\varepsilon = 0,516 \%$, determinados por DRX em 32 horas de moagem. As medidas de PAS produziram um valor de $\alpha = 0.0540 \pm 0.0037 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para a difusividade térmica desta fase.

A figura de mérito adimensional $ZT = 0,0633$ para a fase nanoestruturada Cr_3Ge foi determinada como sendo levemente maior que a da fase bulk $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$.

Os efeitos estruturais e térmicos causados pelo tratamento térmico foram avaliados, através de medidas DRX e PAS. Observou-se um aumento no grau de cristalinidade da fase Cr_3Ge , bem como aumento no valor da difusividade térmica das amostra tratada. Foram obtidos os valores de $D = 321,5 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 0,086 \%$ e $\alpha = 0,0895 \text{ cm}^2/\text{s}$. O índice de mérito calculado para 32 horas de moagem ($ZT = 0,0633$) diminuiu com o tratamento térmico para $ZT = 0,0440$.

REFERÊNCIAS

- ALTÚZAR, P.; VALENZUELA, R. Avrami and Kissinger theories for crystallization of metallic amorphous alloys. **Materials Letters**, v. 11, n. 3-4, p. 101–104, 1991.
- ASTRATH, N. G. C.; SATO, F.; PEDROCHI, F.; et al. Band gap energy determination by photoacoustic spectroscopy under continuous light excitation. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 23, p. 231926, 2006.
- AUGIS, J. A.; BENNETT, J. E. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. **Journal of Thermal Analysis**, v. 13, n. 2, p. 283–292, 1978.
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103, 1939.
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. II - Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 1940, p. 212–224, 1940.
- AVRAMI, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 2, p. 177, 1941.
- BAUER, C.; TEUSCHER, J.; BRAUER, J. C.; et al. Dynamics and Mechanisms of Interfacial Photoinduced Electron Transfer Processes of Third Generation Photovoltaics and Photocatalysis. **CHIMIA International Journal for Chemistry**, v. 65, n. 9, p. 704–709, 2011.
- BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 1, n. 10, p. 2943–2951, 1970.
- BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying — A perspective. **Metal Powder Report**, v. 45, n. 2, p. 122–127, 1990. MPR Publishing Services Ltd.
- BENJAMIN, J. S.; VOLIN, T. E. The mechanism of mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 5, n. 8, p. 1929–1934, 1974.
- BONDAREV, V. N.; SAMSONOV, G. V. Preparation of the germanides Mo_3Ge and Cr_3Ge . **Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, 1964.

BONETTI, E.; VALDRÉ, G.; ENZO, S.; COCCO, G. Lattice destabilization and amorphization by mechanical alloying in the Ti-Al system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 194, n. 2, p. 331–338, 1993.

CAHN, J. W; Transformation kinetics during continuous cooling, *Acta Metallurgica*, v. 4, n. 6, p. 572-575, 1956.

CAILLAT, T.; FLEURIAL, J.-P.; BORSHCHEVSKY, A. Growth and some properties of Cr₁₁Ge₁₉. **Journal of Alloys and Compounds**, 1997.

CHATURVEDI, M.C.; JENA, A.K. Phase Transformations in Materials. Prentice Hall. p. 247, 1992.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. READING, MASSACHUSETTS: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC., 1956.

DASGUPTA, P. Short Communications On the intrinsic hook effect associated with pseudo- Voigt profiles. , p. 267–269, 2002. International Union of Crystallography.

DAVER, H.; MASSENET, O.; CHAKRAVERTY, B. K. Hopping conduction in Ge-Cr amorphous thin films. **Solid State Communications**, 1972.

DREXLER, E. The coming era of nanotechnology. New York: **Anchor Books**, 1986.

EL-ESKANDARANY, M. S. **Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced**. 2001.

ERSCHING, K. **Produção de Nanomateriais Semicondutores e Caracterização de suas Propriedades Estruturais, Térmicas e Ópticas - Dissertação de Mestrado**, 2009. Universidade Federal de Santa Catarina.

FECHT, H. J. Thermodynamic Properties and Stability of grain boundaries in metals based on the universal equation of state at negative pressure. **Acta Metall. Mater.**, v. 38, p. 1927, 1990.

FECHT, H. J.; HELLSTERN, E.; FU, Z.; JOHNSON, W. L. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. **Metallurgical Transactions A**, v. 21, n. September, p. 2333–2337, 1990.

FESQUET, J.; GIRAULT B.; RAZAFINDRANDRIATSIMANIRY, M.D.

Determination of absorption coefficients of thick semiconductor samples using photoacoustic spectroscopy. **Appl. Optics**, 1984.

FIGUEIREDO, C. A. DE. **Produção de Materiais termoeletrônicos em altas pressões**, 2012. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/72587/000883555.pdf?sequence=1>>. .

FRIŠČIĆ, T.; HALASZ, I.; BELDON, P. J.; et al. Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions. **Nature Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 66–73, 2012.

GILMAN, P. S.; BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying. **Annual Review of Materials Science**, v. 13, n. 1, p. 279–300, 1983.

GLEITER, H. **Nanocrystalline materials**. , v. 33, p. 223–315, 1990.

GLEITER, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. **Nanostructured Materials**, v. 6, n. 1-4, p. 3–14, 1995.

GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 1–29, 2000.

GODAT, D.; FESCHOTTE, P. Diagramme de phase du systeme chrome-germanium. **Journal of the less-common metals**, v. 72, n. 1, p. 7–22, 1980.

GOKHALE, B. A. B.; ABBASCHIAN, G. J. The Cr-Ge (Chromium-Germanium) System. , v. 7, n. 5, p. 477–485, 1986.

GOSWAMI, R.; KIOSEOGLOU, G.; HANBICKI, A. T.; JONKER, B. T.; SPANOS, G. Formation of Cr-germanide nanoparticles during growth of epitaxial Ge-Cr thin films. **Acta Materialia**, 2004.

GOURDIN, W. H. Dynamic consolidation of metal powders. **Progress in Materials Science**, v. 30, n. 1, p. 39–80, 1986.

HUI, W. L. C.; CORRA, J. P. Seebeck Coefficient of Thin-Film Germanium. **Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 9, p. 3477, 1967.

ICSD—Inorganic Crystal Structure Database (Gmchin-Institute fur Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ, 2013).

JCPDS—Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 1994. **Powder Diffraction File** (International Center for Diffraction Data,

Pennsylvania, U.S.A., 2004).

JACOB, K. T.; RAJ, S.; RANNESH, L. Vegard's law: A fundamental relation or an approximation? **International Journal of Materials Research**, v. 98, n. 9, p. 776–779, 2007.

JANDL, I.; RICHTER, K. W. A revision of the central part of the Cr – Ge phase diagram. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 500, p. 6–8, 2010.

KATKAR, A. S.; CHU, Y.; CHU, L.; CHEN, L. Chromium-Doped Germanium Nanotowers : Growth Mechanism and Room Temperature Ferromagnetism. , p. 2957–2963, 2011.

KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, Ed. 5, 1978. 572p.

KUMAR, K. S.; SWYGENHOVEN, H. VAN; SURESH, S. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys. **Acta Materialia**, v. 51, n. 19, p. 5743–5774, 2003.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. Tradução d ed. 1999.

LEONHARD, N. **Conductance Quantization and Landauer Formula**. , 2010.

LIMA, J. C. DE; ALMEIDA, T. O.; JERÔNIMO, A. R.; et al. Reverse Monte Carlo simulations of an amorphous Cr₂₅Nb₇₅ alloy produced by mechanical alloying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 2, p. 109–115, 2006.

LIMA, J. C. DE; JERÔNIMO, A. R.; ALMEIDA, T. O.; et al. Modeling the atomic structure of an amorphous Ni₇₁Nb₂₉ alloy produced by mechanical alloying using reverse Monte Carlo simulations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 11-12, p. 1046–1053, 2007.

LIMA, J. C. DE; POFFO, C. M.; SOUZA, S. M.; et al. Modeling the amorphous structure of mechanically alloyed Ti₅₀Ni₂₅Cu₂₅ using anomalous wide-angle x-ray scattering and reverse Monte Carlo simulation. **Physica B: Condensed Matter**, v. 424, p. 60–68, 2013.

LIMA, J. C. DE; SANTOS, V. H. F. DOS; GRANDI, T. A.; D'AJELLO, P. C. T.; DMITRIEV, A. Thermodynamic considerations about the formation of alloys by mechanical alloying. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 62, n. 13, p. 8871–8877, 2000.

LIMA, J. C. DE; SCHMITT, M.; SOUZA, S. M.; et al. Structural and thermal study of nanostructured GaSb alloy prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 436, n. 1-2, p. 13–18, 2007.

LIMA, J. C. DE; SILVA, J. E. R.; GRANDI, T. A.; et al. X-Ray Diffraction , Mössbauer and Magnetization Studies of Nanocrystalline Fe 33 Ge 67 Alloy Prepared by Mechanical Alloying. , p. 45–56, 2002.

LIMA, J. C. DE; TRICHÊS, D. M.; GRANDE, T. A.; BIASI, R. S. DE. Structural study of TM 60 Ti 40(TM= Fe, Co, Ni) amorphous alloys produced by mechanical alloying. **Journal of non-crystalline solids**, v. 304, p. 174–181, 2002.

LIU, Y. Q.; DU, Y. Thermodynamic description of the Cr-Ge system. **Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, 2010.

LUBARDA, V. A. On the effective lattice parameter of binary alloys. **Mechanics of Materials**, v. 35, n. 1-2, p. 53–68, 2003.

MA, E.; ATZMON, M. Enthalpies of formation and crystallization of amorphous Zr1-xAlx and Zr1-xNix alloys: calculations compared with measurements. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 194, n. 2, p. 235–244, 1993.

MAJUMDAR, A. Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures. **Science** v. 303, n. 5659, p. 777-778, 2004. DOI: 10.1126/science.1093164

NAZARIAN-SAMANI, M.; KAMALI, A. R.; NAZARIAN-SAMANI, M.; KASHANI-BOZORG, S. F. Evolution and Stability of a Nanocrystalline Cu3Ge Intermetallic Compound Fabricated by Means of High Energy Ball Milling and Annealing Processes. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 46, n. 1, p. 516–524, 2015.

PANCHULA, M. L.; YING, J. Y. Mechanical synthesis of nanocrystalline α -Al2O3 seeds for enhanced transformation kinetics, **Nanostructured**

Materials, v. 9, p. 161–164, 1997.

POFFO, C. M. Universidade Federal de Santa Catarina Departamento de Engenharia Mecânica Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais Evolução estrutural e térmica do Silício policristalino submetido à moagem mecânica Claudio Michel Poffo Dissertação apresentada. , 2010.

PRATES, P. B.; MALISKA, A. M.; FERREIRA, A. S.; et al. Structural, thermal, and photoacoustic study of nanocrystalline Cr₃Ge produced by mechanical alloying. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 1, p. 154903, 2015.

PTOE Periodic Table. Disponível em
<<http://pol.spurious.biz/projects/chemglobe/ptoe>> Último acesso em agosto 2014.

QUAN, M. X.; WANG, K. Y.; SHEN, T. D.; WANG, J. T. Solid state amorphization transformations induced by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 194, n. 2, p. 325–330, 1993.

QUIMLAB, Cromo, Germânio. Disponível em:
<<http://www.quimlab.com.br/>>

REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles.pdf**. second ed. New York, 1973.

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **J. Appl. Crystallogr.**, v. 2, p. 65-71, 1969.

RIJN, H. J. VAN; ALBERTS, H. L. A study of the temperature and pressure dependence of the electrical resistivity of a dilute Cr-Ge system. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 1986.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program FULLPROF. **Articulo** , n. July, p. 11, 2003.

ROSE, J. H.; SMITH, J. R.; GUINEA, F.; FERRANTE, J. Universal features of the equation of state of metals. **Physical Review B**, v. 29, n. 6, p. 2963–2969, 1984.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. 1981.

SANTOS, C. P. Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen. , 2009. São Paulo.

SCHRODER, K. Determination of energy changes in cr fe alloys by antiferromagnetic ordering from resistivity and seebeck coefficient measurements. **Physics Letters**, v. 25, n. 10, p. 735–736, 1967.

SUNANDANA, C. S. Physical applications of photoacoustic spectroscopy. **Physica status solidi A**, v. 105, n. 1, p. 11–43, 1988.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, n. 1-2, p. 1–184, 2001.

SUZUKI, K.; FUKUNAGA, T. Medium-range structure variations in the solid state amorphizing transformation of metallic alloys by mechanical milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 194, n. 2, p. 303–309, 1993.

TAPP Software, Version 2.2 (Wade Court, Hamilton, OH: E.S. Microwave Inc.).

TELLKAMP, V. L.; LAVERNIA, E. J. Processing and mechanical properties of nanocrystalline 5083 al alloy. **Nanostructured Materials**, v. 12, n. 1-4, p. 249–252, 1999.

TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 45, n. 1-2, p. 1–88, 2004.

UR, S. C.; NASH, P.; KIM, I. H. Mechanical alloying and thermoelectric properties of Zn₄Sb₃. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 3553–3558, 2003.

VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. **Physics Reports**, v. 161, n. 2, p. 43–101, 1988.

VEGARD, V. L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome, **Zeitschrift für Physik**, v. 5, p.17-26, 1921.

WAGNER, C. N. J.; BOLDRICK, M. S. The structure of amorphous binary metal-metal alloys prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 194, n. 2, p. 295–302, 1993.

YOUNG, R. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, International Union of Crystallography, 1993.

ZAGRYAZHSKII, V. L.; SHTOL'TS, A. K.; GEL'D, P. V.; KUZ'MENKO, N. V.

Phase Diagram of the system chromium-germanium. **Poroshkovaya Metallurgiya**, v. 8, n. 44, p. 55–60, 1966.

ZAREMBO, S. N.; WHITTINGHAM, M. S.; COTTS, E. J. Vaporization thermodynamics and heat capacities of Cr_3Ge and Cr_5Ge_3 . , 2001.

ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, v. 49, n. 3-4, p. 537–560, 2004.

ZIEGLER, G.; HASSELMAN, D. P. H. Effect of phase composition and microstructure on the thermal diffusivity of silicon nitride. **Journal of Materials Science**, v. 16, p. 495–503, 1981.



Structural, thermal, and photoacoustic study of nanocrystalline Cr_3Ge produced by mechanical alloying

P. B. Prates,¹ A. M. Maizka,¹ A. S. Ferreira,¹ C. M. Poffo,² Z. V. Borges,³ J. C. de Lima,^{4(a)} and R. S. de Elias⁵

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário Trindade, SN, C.P. 476, 88040-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

²Universidade Federal de Santa Catarina, Campus de Araranguá, 89000-000 Araranguá, Santa Catarina, Brazil

³Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, 3000 Japim, 69077-000 Manaus, Amazonas, Brazil

⁴Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário Trindade, SN, C.P. 476, 88040-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil

⁵Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, 22290-270 Rio de Janeiro, Brazil

(Received 23 May 2015; accepted 5 October 2015; published online 21 October 2015)

A thermodynamic analysis of the Cr-Ge system suggested that it was possible to produce a nanostructured Cr_3Ge phase by mechanical alloying. The same analysis showed that, due to low activation energies, Cr-poor crystalline and/or amorphous alloy could also be formed. In fact, when the experiment was performed, $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ and amorphous phases were present for small milling times. For milling times larger than 15 h these additional phases decomposed and only the nanostructured Cr_3Ge phase remained up to the highest milling time used (32 h). From the differential scanning calorimetry measurements, the Avrami exponent n was obtained, indicating that the nucleation and growth of the nanostructured Cr_3Ge phase may be restricted to one or two dimensions, where the Cr and Ge atoms diffuse along the surface and grain boundaries. In addition, contributions from three-dimensional diffusion with a constant nucleation rate may be present. The thermal diffusivity of the nanostructured Cr_3Ge phase was determined by photoacoustic absorption spectroscopy measurements. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4933271>]

I. INTRODUCTION

Chromium-germanium (Cr-Ge) alloys have potential applications in thermoelectric devices¹ and in the electronics industry.²⁻⁴ The melting points of elemental Cr and Ge are 2180 K and 1211.4 K, respectively. Due to the large difference in melting points, Cr-Ge alloys are commonly prepared using techniques based on fusion.

Mechanical Alloying (MA) is an alternative and powerful technique for synthesizing crystalline,⁵ nanocrystalline or nanostructured,⁶ amorphous,⁷ and solid solution phases.⁸ MA has also been used to produce some commercially important alloys in a much simpler way and, in particular, those alloys whose components present a great difference in their melting points, such as iron and germanium.⁹ Although MA has been widely used to prepare materials with well-known structures as well as in the amorphous and nanocrystalline phases, the physical mechanisms involved are not completely understood.

In the last two decades, our research group has been producing materials in the nanostructured, amorphous, and solid solution phases using MA as well as conventional techniques. From the structural point of view, nanostructured materials are described by two components: one crystalline, of nanometer dimensions (2–100 nm), which preserves the bulk

crystal characteristics, and another interfacial, composed of defect centers (grain boundaries, interphase boundaries, dislocations, etc.). The numbers of atoms in both components are similar, leading to a strong dependence on the properties of the atomic arrangements in the interfacial component.¹⁰

More than a decade ago, we proposed a thermodynamic approach to study the formation of binary alloys by MA, starting from blended crystalline elemental metal powders.¹¹ In this approach, we assume that the mixture of interfacial components of the elements in the ultrafine composite powder formed during milling can be treated as an ideal solution, although it is a solid system, and that the solid state reaction in MA begins in this mixture. In order to promote nucleation and growth of new phases, energy must be supplied. This energy comes mainly from the mechanical energy of the balls, from defect elimination, and from phase transformation. In order to use this thermodynamic approach to estimate the activation energy necessary to start atomic migration, we assumed that the entropy of sublimation of a gas is the cutoff value for the entropy of the ideal solution. This assumption overestimates the entropy of the ideal solution, but that does not change the general conclusions about the formation of alloys by MA. Application of this thermodynamic approach to several alloys reported in the literature and alloys produced in our laboratory seems to support this approach.^{11,12}

To the best of our knowledge, the Cr_3Ge alloy was never produced either by MA or in nanostructured form. According to the ICSD Database code 53127,¹³ under

^(a)Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: rsd@fma.ufsc.br.

Resultados adicionais**2a batelada****Amostra Cr₇₅ Ge₂₅ moída a 2, 3, 4, 5, 8, 10, 12, 14, 16, 18 horas**

A cinética de formação da liga Cr₃Ge foi estudada com mais detalhes através da preparação de uma nova amostra Cr₃Ge (segunda batelada) preparada conforme descrito na seção 3.1. Medidas de difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia fotoacústica (PAS), foram coletados nos seguintes intervalos de tempo de moagem: 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, e 18 horas.

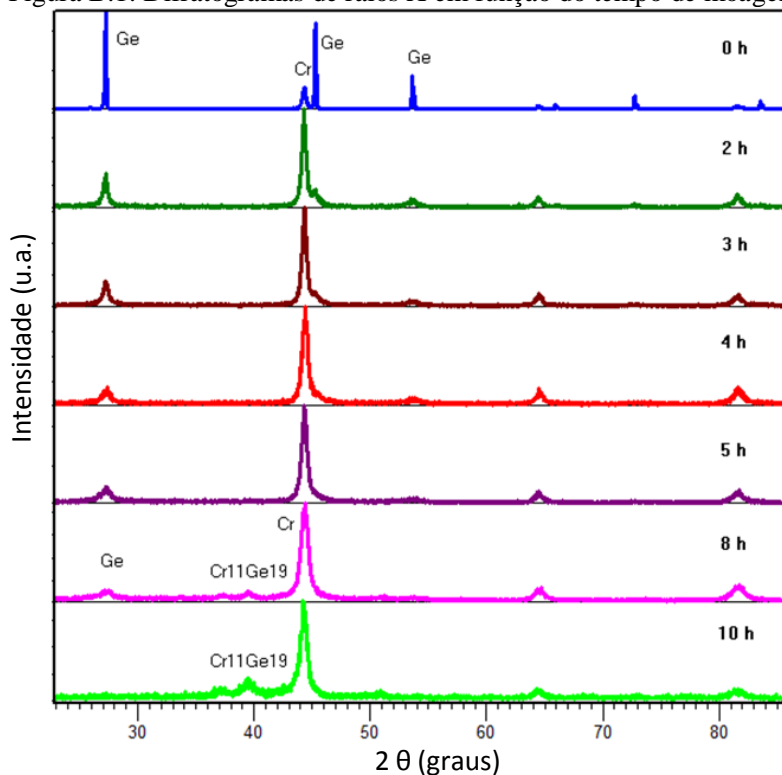
B.1. Difração de raios X

Para melhor compreensão da cinética de formação da liga Cr₃Ge, as medidas experimentais das técnicas citadas foram divididas em dois intervalos: O primeiro intervalo refere-se de 0 hora (antes da moagem) até 10 horas de moagem. O segundo intervalo refere-se de 12 a 18 horas de moagem. No primeiro intervalo, foi estudada a formação da solução sólida de Ge em Cr, e no segundo intervalo foi acompanhada a cinética de formação da fase Cr₃Ge.

B.1.1. Evolução até 10 horas de moagem (primeiro conjunto)

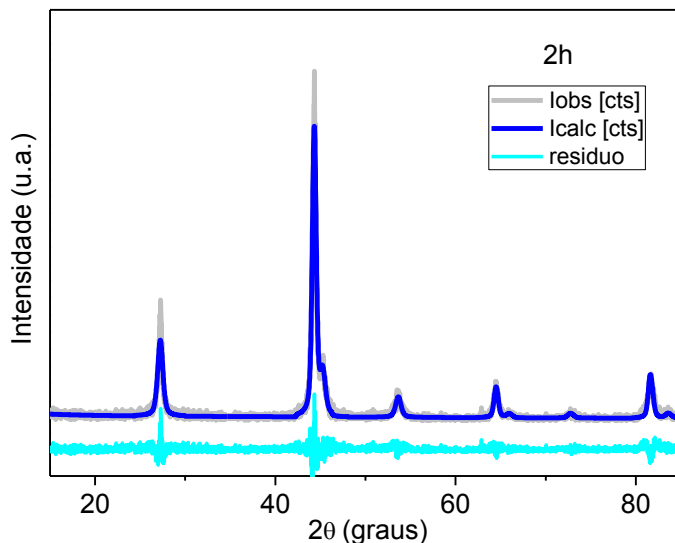
A Figura B.1 mostra os difratogramas de raios X medidos para os tempos de moagem de 2, 3, 4, 5, 8 e 10 horas. Nesta figura está também mostrado o difratograma da mistura Cr₇₅Ge₂₅ 0 hora. As fases identificadas nestes difratogramas foram: Cr (ICDD-01-085-1336), em todos os tempos de moagem até 10 horas; Ge (ICDD-01-089-4164), presente até 8 horas, e Cr₁₁Ge₁₉ (ICDD-01-089-2403), observada a partir de 8 horas de moagem. Desta figura podemos observar que, aumentando o tempo de moagem, os picos do Ge diminuem de intensidade, enquanto os picos do Cr permanecem intensos e tem suas larguras ligeiramente aumentadas.

Figura B.1: Difratomogramas de raios X em função do tempo de moagem.



Os difratogramas mostrados na Figura B.1 foram simulados usando o método de Rietveld, implementado no software High Score Plus PAnalytical. Para ilustrar a qualidade dos refinamentos dos difratogramas mostrados acima, a Figura B.2 mostra o refinamento para o difratograma referente a 2 horas de moagem. Deste refinamento podemos verificar boa concordância do padrão simulado com o experimental.

Figura B.2 Simulação de Rietveld do padrão DRX correspondente a 2 horas de moagem.



Para a análise de um único pico, o tamanho de cristalito aparente é calculado usando a fórmula de Scherer, equação 8 (CULLITY, 1956), e a microdeformação é calculada pela equação 9 (YOUNG, 1993), ambas apresentadas na seção 3.2.1. O programa High Score Plus foi usado para obtenção de D (Å) e ϵ (%). Os resultados obtidos de alargamento total para o pico (110) do Cr em função do tempo de moagem, parâmetros de rede de Cr e Ge, porcentagem de Ge, e os valores de D e ϵ calculados estão apresentados na Tabela B.1.

Tabela B.1: Parâmetros de rede, largura a meia altura, tamanho de cristalito e microdeformação refinados para a solução sólida Cr₇₅Ge₂₅ em função do tempo de moagem.

amostra	aCr [Å]	FWMH [2 θ]	Tamanho cristalito (D) [Å]	μ deformação (ϵ)[%]	aGe [Å]	c-Ge (at%)
0h	2,887(7)	0,3581	321	0,371	5,660(9)	25
2h	2,888(2)	0,4893	215	0,515	5,664(7)	11,26
3h	2,889(5)	0,5213	199	0,550	5,668(4)	10,72
4h	2,889(5)	0,5411	191	0,571	5,668(4)	6,46
5h	2,888(9)	0,564	181	0,596	5,662(6)	6,13
8h	2,887(3)	0,7043	140	0,748	5,668(7)	4,70
10h	2,891(0)	0,8886	107	0,949	-	0

Da Tabela B.1 podemos observar que os valores de D mostram que o Cr elementar inicial torna-se nanométrico com o aumento do tempo de moagem, enquanto a microdeformação aumenta. Para tempos de moagem até 4 horas, o parâmetro de rede do Cr aumenta indicando a formação de uma solução sólida de Ge no Cr. Isto é confirmado pela diminuição gradual da quantidade de Ge. Para tempos de moagem entre 5 e 8 horas, o parâmetro de rede do Cr diminui, indicando redução da quantidade de solução sólida. A quantidade de Ge continua a diminuir e a microdeformação da rede do Cr elementar continua a aumentar. Isto indica que novas fases estão se formando. A nucleação de novas fases é observada pelo surgimento de novos picos de difração no padrão DRX coletado após 8 horas de moagem. O aumento do parâmetro de rede do Ge elementar com o aumento do tempo de moagem está condizente com o refinamento (redução do tamanho de cristalito) e, conseqüentemente, seu consumo para a formação da solução sólida e de novas fases.

A Figura B.3 mostra a evolução do parâmetro de rede e do tamanho médio de cristalito do Cr em função do tempo de moagem. A Figura B.4 apresenta a diminuição da porcentagem de Ge cristalino elementar, que está formando solução sólida no Cr.

Figura B.3: Variação do parâmetro de rede do Cr em função do tempo de moagem.

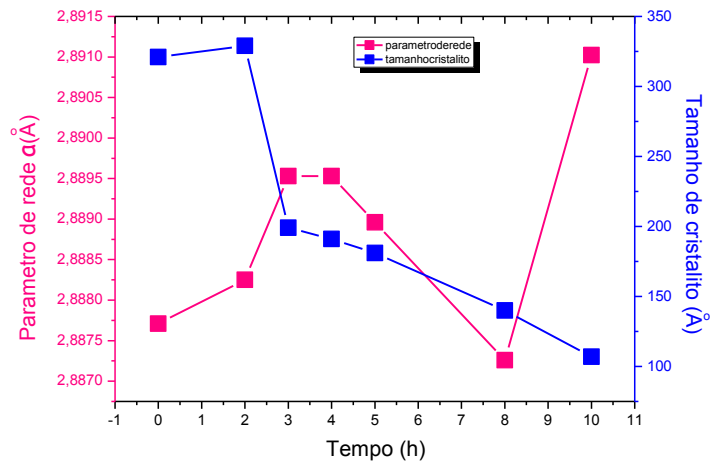
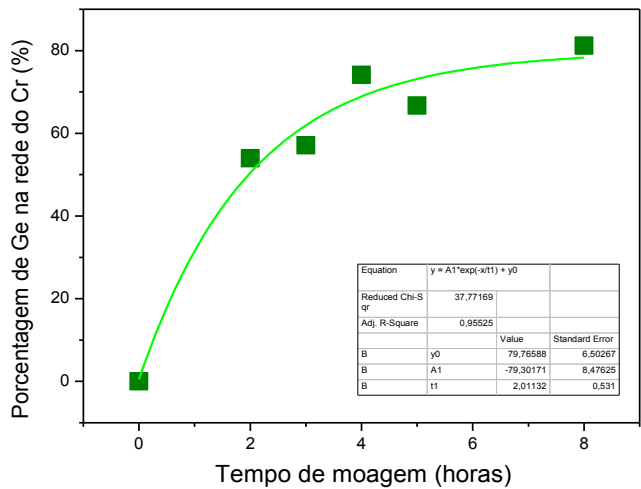


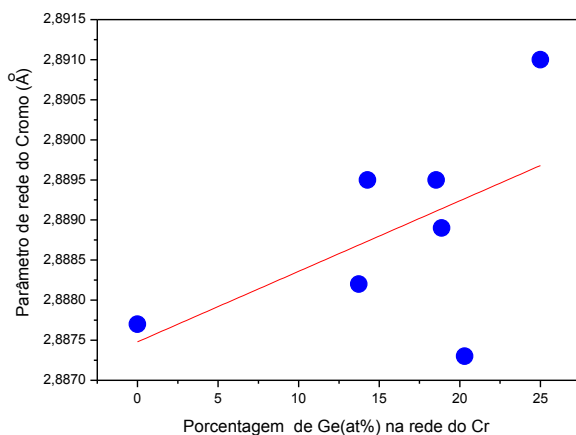
Figura B.4: Porcentagem de Germânio na rede do Cromo (formação de solução sólida).



Observa-se na Figura B.3 que o parâmetro de rede aumentou até 3 horas de moagem, estabilizando entre 3 e 4 horas com 2,8895 Å, e diminuindo em seguida até 8 horas, chegando próximo do seu valor inicial (0 hora). Esse comportamento foi atribuído à saturação da solução sólida, e consequentemente ao início da precipitação de outras fases, que foram verificadas através de DRX e DSC. Entre 4 e 5 horas de moagem, a solução sólida começa a se desintegrar, nucleando em seguida novas fases, o que é verificado no termograma para 5 horas, Figura B.7, da próxima seção, que apresenta dois picos sobrepostos: um estreito correspondente a uma fase amorfa e outro largo, característico da formação de nova fase cristalina. Concluiu-se, então, que entre 5 e 8 horas ocorreu a saturação da solução sólida, precipitando uma nova fase cristalina metaestável $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$, além da nucleação de uma fase amorfa. A fase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ pode ser identificada no difratograma da amostra com 8 horas de moagem mostrado na Figura B.1. Em 10 horas, esta fase atinge sua quantidade máxima, desintegrando-se até 14 horas, quando não são mais observados os picos correspondentes nos difratogramas.

É bem conhecida na literatura a lei de Vegard, que correlaciona a concentração do soluto com a variação do parâmetro de rede do solvente (VEGARD, 1921; LUBARDA, 2003; JACOB et al., 2007). A Figura B.5 mostra a evolução do parâmetro de rede do Cr em função da concentração de Ge (at%) com o aumento do tempo de moagem até 8 horas.

Figura B.5: Variação do parâmetro de rede do Cr em função da concentração de Ge (at%) na rede do Cr.

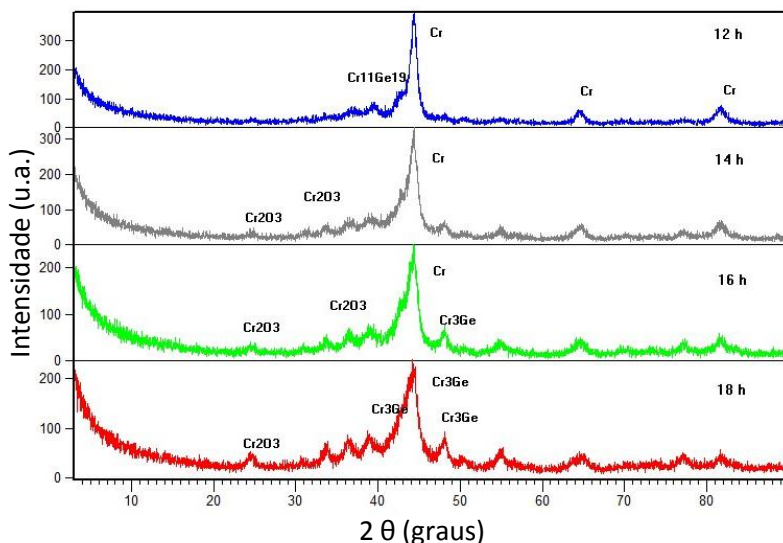


Da Figura B.5 podemos observar que, neste estudo, a formação da solução sólida de Ge na rede de Cr não segue a lei de Vegard. De fato, um estudo para esse mesmo sistema, feito por (GODAT; FESCHOTTE, 1980), para menores porcentagens de Ge na rede de Cr também determinou anomalias da lei de Vegard.

B.1.2. Evolução de 12 a 18 horas de moagem (segundo conjunto)

A Figura B.6 apresenta os difratogramas da amostra moída a 12, 14, 16 e 18 horas de moagem.

Figura B.6: Difratogramas de raios X em função do tempo de moagem.



A partir de 12 horas de moagem, observa-se no difratograma correspondente, além da presença do halo amorfo e da fase Cr, a formação de Cr_2O_3 , em quantidade crescente até 18 horas. A fase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ não foi mais identificada nos difratogramas a partir de 14 horas de moagem.

Os resultados obtidos sugerem que a fase Cr_3Ge cresceu devido à decomposição da fase amorfa, da fase $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$ e da solução sólida do Ge no Cr, porém grande parte do Cr transformou-se em Cr_2O_3 , o que não havia acontecido na primeira batelada, discutida anteriormente. Este comportamento é atribuído às várias vezes em que o sistema foi aberto, sendo manipulado ao ar livre para medidas frequentes de DRX, DSC e

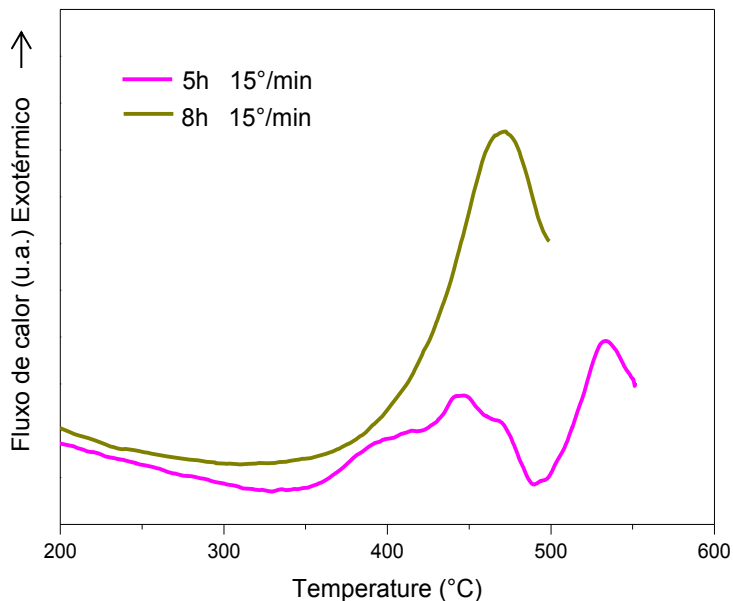
PAS. Na primeira batelada de amostra, essas aberturas foram menos frequentes.

B.2. Calorimetria diferencial de varredura

A fim de verificar se, além da formação da solução sólida, houve a nucleação de alguma fase amorfa, não detectada por DRX, foram realizadas medidas de DSC em vários tempos de moagem. As medidas foram realizadas para 5, 8, 12, 14, 16 e 18 horas de moagem.

A formação da solução sólida de Ge no Cr bem como sua estabilidade térmica foi investigada usando medidas de DSC em função do tempo de moagem. A Figura B.7 mostra os termogramas medidos para a mistura Cr₇₅Ge₂₅ após 5 e 8 horas de moagem, usando uma taxa de aquecimento (τ) de 15°C/min, sob fluxo de nitrogênio (50 ml/min). Para 5 horas de moagem, o termograma mostra dois picos exotérmicos. O primeiro, localizado entre 350 e 500 °C é bastante largo, característico de processos de difusão atômica. Esses processos provavelmente ocorrem na componente interfacial da solução sólida. O segundo pico exotérmico, localizado em torno de $T = 446$ °C é estreito e bem definido. Este tipo de pico exotérmico é característico da cristalização de uma fase amorfa. Assim, concluímos que juntamente com a formação da solução sólida, também foi nucleada uma fase amorfa. Para o termograma correspondente a 8 horas de moagem, observa-se uma diminuição dos processos difusivos e aumento na quantidade de fase amorfa. Devido a ligeiras mudanças estequiométricas locais ocorre desvio da posição do pico de cristalização, para uma temperatura maior ($T \approx 466$ °C) do que a anterior.

Figura B.7: Termogramas medidos para os tempos de moagem de 5 e 8 horas, com uma taxa de aquecimento de $15^{\circ}/\text{minuto}$ e sob fluxo de nitrogênio.



Termogramas da amostra com 8, 12, 14, 16 horas de moagem foram medidos usando quatro taxas de aquecimento: 2,5; 5; 10 e $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A Figura B.8 mostra estes termogramas. A temperatura de pico correspondente a cada taxa de aquecimento está listada Tabela B.2.

Figura B.8: Termogramas medidos para a mistura $\text{Cr}_{75}\text{Ge}_{25}$ após 8,12, 14, 16 e 18 horas de moagem, com as taxas de aquecimento de 2,5; 5; 10 e 15°C/min.

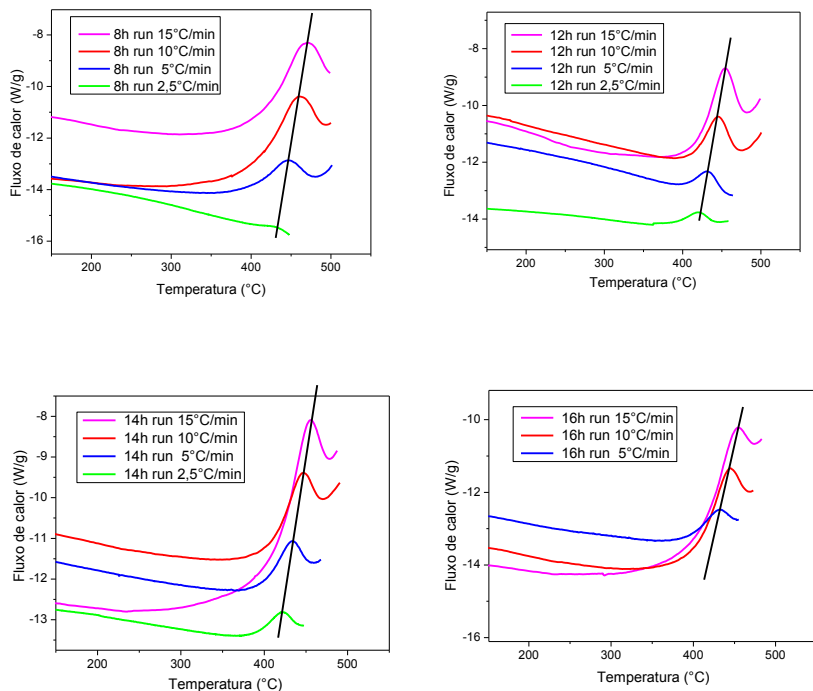


Tabela B.2: Valores da taxa de aquecimento usada na medida de termogramas DSC (τ) e valores de T_c , ΔH , calculados a partir destes termogramas.

Tempo moagem (h)	Taxa de aquecimento τ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temperatura de pico T_p ($^{\circ}\text{C}$)	Variação da entalpia ΔH (J/g)
8	2,5	428,85	13,43
8	5	444,91	33,42
8	10	457,96	37,71
8	15	465,83	33,36
12	2,5	419,35	23,40
12	5	431,88	21,16
12	10	445,55	23,85
12	15	452,83	22,85
14	2,5	420,24	20,08
14	5	432,46	18,35
14	10	444,79	17,51
14	15	452,16	18,84
16	5	430,38	15,35
16	10	442,58	15,34
16	15	450,07	13,48
18	2,5	402,4	38,34
18	5	415,31	43,7
18	10	428,46	48,62
18	15	436,05	51,04

A energia de cristalização da fase amorfa foi determinada usando o método de Kissinger (KISSINGER, 1956; 1957)

$$\ln\left(\frac{\tau}{T_c^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_c} + C \quad (\text{B.1})$$

onde T_c é a temperatura do pico exotérmico, $R= 8,31 \text{ J/molK}$ é a constante dos gases, C é uma constante arbitrária e τ é a taxa a taxa de aquecimento.

A Figura B.9 mostra o gráfico $\ln(\tau/T_c^2)$ contra $1/T_c$, estando T_c em temperatura absoluta (K). Ajustando os pontos a uma reta e igualando sua inclinação a razão E_a/R , obtém-se o valor da energia de ativação E_a para o processo de cristalização.

Figura B.9: Gráfico da equação de Kissinger usando dados listados na Tabela B.2.

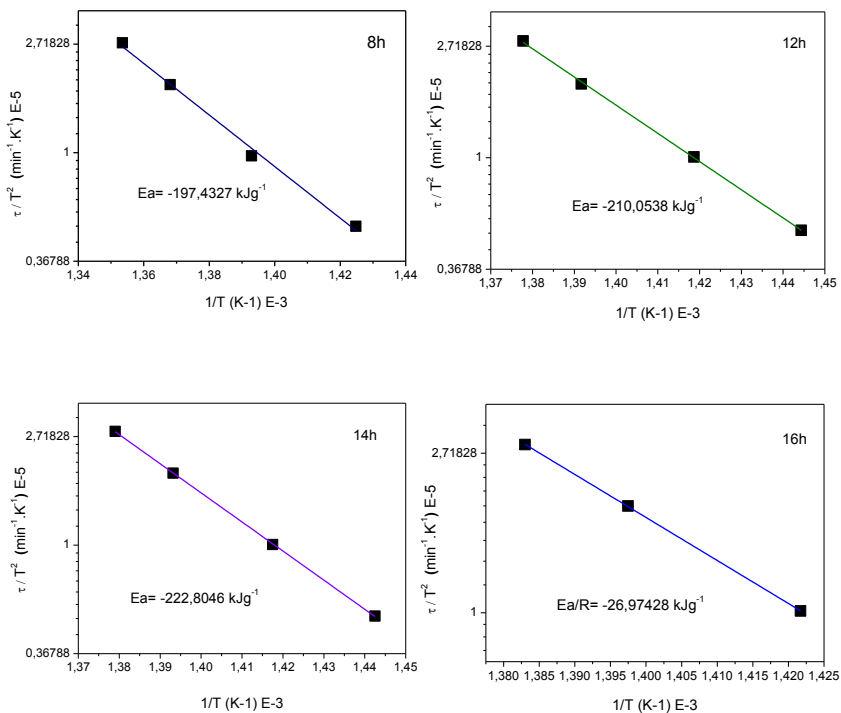
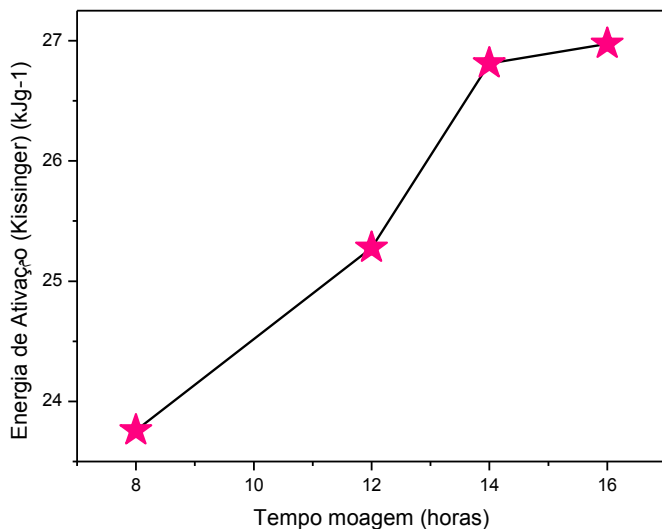


Figura B.10 Gráfico da Energia de Ativação em função do tempo de moagem



A cinética de cristalização da fase amorfa foi investigada usando a expressão (B.2) (AUGIS; BENNETT, 1978),

$$n_A = \frac{2.5 R T_c^2}{\Delta T E_a} \quad (\text{B.2})$$

onde n_A é o parâmetro de Avrami (AVRAMI, 1939, 1940, 1941). Os demais parâmetros foram definidos anteriormente. Este parâmetro reflete a natureza do mecanismo de nucleação responsável pela transformação da fase amorfa em cristalina. Se a distribuição dos sítios de nucleação não é aleatória, o crescimento pode ser limitado a 1 ou 2 dimensões. Saturação do sítio poderá conduzir a valores de n_A iguais a

1 (nucleação na superfície), 2 (nucleação nos contornos de grão) e 3 (nucleação em sítios pontuais). Para n_A igual a 4, a nucleação ocorre no volume (três dimensões) (CAHN, 1956; CHATURVEDI, 1992).

Para a amostra moída por 8, 12, 14, 16 e 18 horas, usando os valores listados na Tabela B.3 e o valor de E. calculado anteriormente, os valores calculados para n_A estão apresentados nesta mesma tabela. Os valores são próximos de 1, sugerindo que a nucleação da nova fase cristalina oriunda da fase amorfa ocorre na superfície dos grãos (AUGIS; BENNETT, 1978).

Tabela B.3: Valores da taxa de aquecimento usada na medida de termogramas DSC (τ) e valores de E_a , ΔT e n_A calculados a partir destes termogramas.

Tempo moagem (h)	Energia de Ativação (Kissinger) E_a (kJg ⁻¹)	Largura a meia altura do pico de cristalização DT (K)	Parâmetro de Avrami n_A
8	197,4327195	93,41451	0,555174768
8		56,16753	0,966073415
8		71,95438	0,781781592
8		68,32991	0,841072912
12	210,0537813	27,75136	1,709272074
12		32,07664	1,532800318
12		32,44352	1,574817004
12		44,58796	1,169220178
14	222,8046453	37,03224	1,2107029
14		42,83801	1,083841655
14		48,96612	0,981633684
14		58,04175	0,845235094
16	224,1562668	46,62749	0,983924302
16		54,2694	0,874953679
16		78,33546	0,618907838
18	200,0677374		
18		46,58644	1,056589165
18		27,03659	1,89082539
18		26,56895	1,965969835

B.3. Espectroscopia Fotoacústica

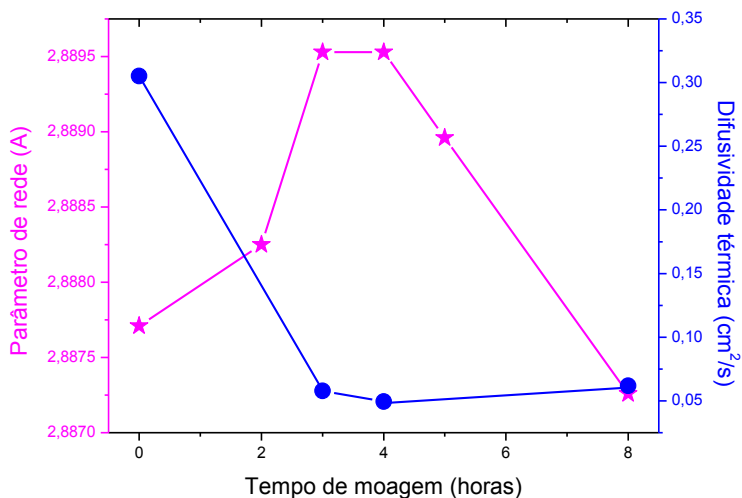
Os valores de difusividade térmica correspondentes aos mecanismos DT e TB para a amostra antes da moagem e a 3, 4 e 8 horas de moagem, bem como a faixa de frequência em que ocorrem, estão listados na Tabela B.4. Na mesma tabela estão apresentadas as médias das difusividades, obtidas em cada processo e seus desvios padrão, além do expoente de f , b , no processo TB.

Tabela B.4: Valores de difusividade térmica correspondentes aos mecanismos DT e TB para a amostra antes da moagem e a 3, 4 e 8 horas.

tempo (h)	espessura (um)	região DT f(Hz)	$a_{DT\,sinal}$ (cm ² /s)	$a_{DT\,fase}$ (cm ² /s)	região TB f(Hz)	a_{TB} (cm ² /s)	média geral a (cm ² /s)	b
0	849				54-135	0,30511	0,30511	-1,03579
3	392	21-28	0,051274	0,047705	25-56	0,07471	0,057895	-0,88000
4	370	22-30	0,047069	0,049167	24-100	0,05218	0,049472	-0,93093
8	429	21-36	0,061942	0,061175	38-95	0,06243	0,061849	-0,96029

A Figura B.11 compara a difusividade térmica com o parâmetro da rede do Cr em função do tempo de moagem. Observa-se nesta figura que a variação da difusividade térmica apresenta comportamento inverso à variação do parâmetro de rede em função do tempo de moagem. Além disso, ambos parâmetros mostram patamares entre 3 e 4 horas de moagem. A difusividade térmica da rede de Cr sofre uma queda brusca nas primeiras 3 horas de moagem, até atingir este patamar, passando a ter uma variação suave até 8 horas. O parâmetro de rede, por sua vez, sofre variação brusca antes e depois do patamar 3-4 horas.

Figura B.11: Variação da difusividade térmica e do parâmetro de rede do Cr com o tempo de moagem.



O comportamento descrito acima pode ser explicado pela formação da solução sólida de Ge na rede de Cr entre 0 e 4 horas de moagem, quando atinge seu máximo de saturação. Neste ponto, a solução torna-se instável, ocasionando aumento significativo dos valores da fase do sinal PAS, o que pode ser visualizado no gráfico da Figura B.1. Esta instabilidade da solução sólida pode também ser observada no termograma DSC correspondente a 5 horas de moagem (figura DSC 5h discutida na seção B.2). Por outro lado, o parâmetro de rede do Cr diminui a partir de 4 horas de moagem, indicando eliminação do soluto, o que sugere que a nucleação de uma fase amorfa ocorre a partir da solução sólida.

A partir de 8 horas de moagem, observa-se no difratograma correspondente a formação de uma nova fase cristalina, metaestável, identificada como $\text{Cr}_{11}\text{Ge}_{19}$. Esta fase permanece presente até 14 horas de moagem.

Name and formula

Reference code:	01-070-2924
ICSD name:	Chromium Germanium
Empirical formula:	Cr ₃ Ge
Chemical formula:	Cr ₃ Ge

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Pm-3n
Space group number:	223
a (Å):	4,6300
b (Å):	4,6300
c (Å):	4,6300
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	7,65
Measured density (g/cm ³):	7,65
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	99,25
Z:	2,00
RIR:	4,88

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Alloy, metal or intermetallic
ICSD Pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 053127
Test from ICSD: REF Izvestiya Akademii Nauk SSSR,
Neorganicheskie Mater
REF Journal of the Less-Common Metals.
JCOMA 72 (1980) 7-22.
REF Naturwissenschaften.
NATWA 32 (1944) 76.
CLAS m-3m (Hermann-Mauguin) - Oh
(Schoenflies).
PRS cP8.
ANX NO3.
WYCK c a.
No R value given in the paper. (Code 51).
At least one temperature factor missing in the
paper. (C)

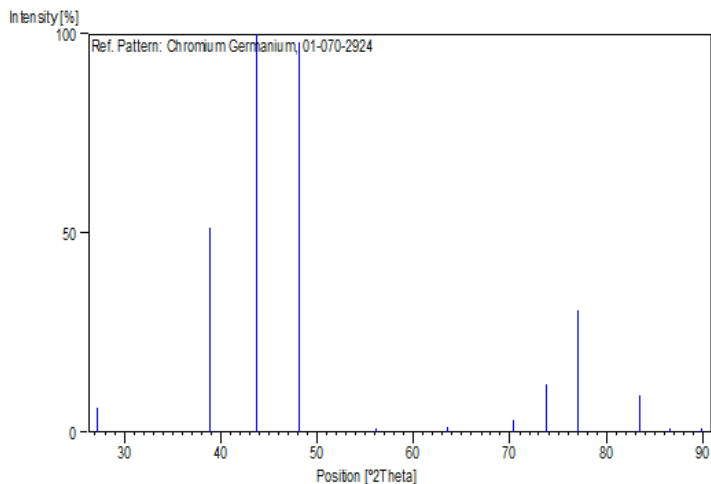
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Zagryazhskii, V.L., Shtol'ts, A.K., Gel'd, P.V., *Izv.*
Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., **1**, 1917,
(1965)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3,27390	27,217	6,2
2	2	0	0	2,31500	38,871	51,5
3	2	1	0	2,07060	43,680	100,0
4	2	1	1	1,89019	48,099	97,9
5	2	2	0	1,63695	56,143	0,9
6	3	1	0	1,46413	63,487	1,2
7	2	2	2	1,33657	70,385	3,0
8	3	2	0	1,28413	73,720	12,1
9	3	2	1	1,23742	76,999	30,6
10	4	0	0	1,15750	83,439	9,2
11	4	1	0	1,12294	86,623	0,1
12	4	1	1	1,09130	89,797	0,5

Stick Pattern



*data for ICSD #53127
 Coll Code 53127
 Rec Date 2001/12/18
 Chem Name Chromium Germanide (3/1)
 Structured Cr₃ Ge
 Sum Cr₃ Ge₁
 ANX NO₃
 D(calc) 7.64
 Title Structure and some physical properties of the Cr-Ge system
 Author(s) Zagryazhskii, V.L.;Shtol'ts, A.K.;Gel'd, P.V.
 Reference Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy
 (1965), 1, 1917-1920
 Journal of the Less-Common Metals
 (1980), 72, 7-22
 Naturwissenschaften
 (1944), 32, 76-76
 Unit Cell 4.6305 4.6305 4.6305 90. 90. 90.
 Vol 99.29
 Z 2
 Space Group P m -3 n
 SG Number 223
 Cryst Sys cubic
 Pearson cP8
 Wyckoff c a
 Red Cell P 4.630 4.630 4.630 90 90 90 99.285
 Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000
 Comments PDF 27-124
 Cell from 2nd reference: 4.6252, m.p. 1837 K (congruent),
 from 3rd ref.: 4.614
 X-ray diffraction (powder)
 No R value given in the paper.
 At least one temperature factor missing in the paper.

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H
Cr 1	+0	6 c	0.25	0	0.5	1.	0
Ge 1	+0	2 a	0	0		1.	0

 *end for ICSD #53127

Name and formula

Reference code:	01-089-2403
Common name:	Chromium germanide
ICSD name:	Chromium Germanium
Empirical formula:	Cr ₁₁ Ge ₁₉
Chemical formula:	Cr ₁₁ Ge ₁₉

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P-4n2
Space group number:	118

a (Å):	5,8000
b (Å):	5,8000
c (Å):	52,3400
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	7,36
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	1760,72
Z:	4,00
RIR:	3,22

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetallic ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 043049

References

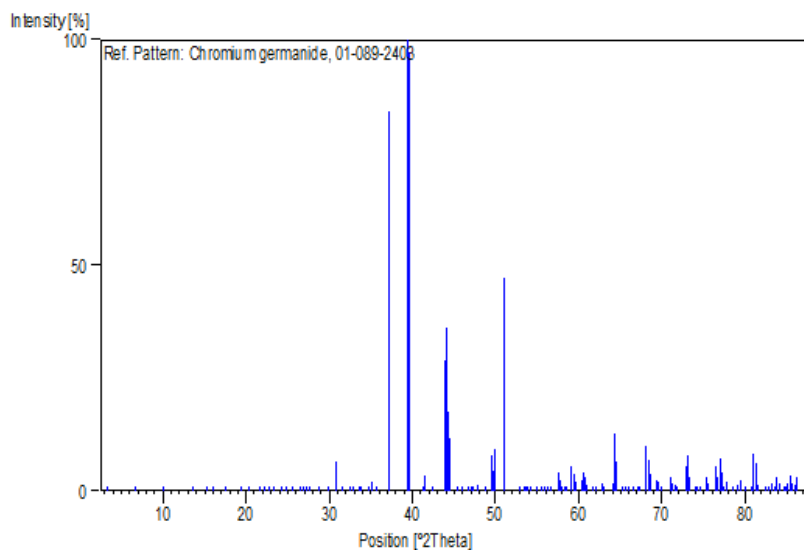
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Voellenkle, H., Preisinger, A., Nowotny, H.,
Wittmann, A., *Z. Kristallogr., Kristallgeom.,*
Kristallphys., Kristallchem., **124**, 9, (1967)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
23	2	0	0	2,90000	30,808	6,4
32	2	0	12	2,41125	37,261	84,2
33	1	0	21	2,28677	39,370	100,0
34	2	1	11	2,27743	39,538	97,4
38	1	1	22	2,05790	43,964	29,0
39	2	2	0	2,05061	44,128	36,1
40	2	2	2	2,04434	44,271	17,7
41	2	2	3	2,03659	44,448	11,6
42	2	1	16	2,03245	44,544	6,4
51	2	0	22	1,83855	49,539	8,0
53	3	1	3	1,82407	49,959	9,3
54	3	0	11	1,79113	50,943	47,2
72	3	2	8	1,56211	59,091	5,6
84	4	0	2	1,44766	64,295	12,6
85	3	2	16	1,44354	64,501	6,6
94	0	0	38	1,37737	68,008	5,9
95	4	1	8	1,37528	68,126	9,8
97	3	0	27	1,36890	68,487	7,0
107	3	3	13	1,29335	73,109	7,7
115	2	0	38	1,24417	76,505	5,4
117	4	0	22	1,23792	76,962	7,3
126	3	3	22	1,18532	81,063	8,1
127	3	2	30	1,18265	81,284	6,0
142	4	3	11	1,12699	86,236	3,0

Obs.: a carta apresenta 142 picos. Só estão apresentados os principais.

Stick Pattern



*data for ICSD #43049

Coll Code 43049

Rec Date 2000/07/15

Mod Date 2001/12/18

Chem Name Chromium Germanide (11/19)

Structured Cr₁₁Ge₁₉

Sum Cr₁₁Ge₁₉

ANX N11O19

D(calc) 7.36

Title Die Kristallstrukturen von Cr₁₁Ge₁₉, Mo₁₃Ge₂₃ und V₁₇Ge₃₁

Author(s) Voellenkle, H.;Preisinger, A.;Nowotny, H.;Wittmann, A.

Reference Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie (-144,1977)

(1967), 124, 9-25

Unit Cell 5.8 5.8 52.34 90. 90. 90.

Vol 1760.72

Z 4

Space Group P -4 n 2

SG Number 118

Cryst Sys tetragonal

Pearson tP120

Wyckoff i9 h5 g e5 c a

R Value 0.1

Red Cell P 5.8 5.8 52.34 90 90 90 1760.718

Trans Red 1.000 0.000 0.000 / 0.000 1.000 0.000 / 0.000 0.000 1.000

Comments PDF 23-171

Atom #	OX	SITE	x	y	z	SOF	H	ITF(B)
Cr 1	+0	2 a	0	0		1.	0	1.25
Cr 2	+0	2 c	0	0.5	0.25	1.	0	1.25
Cr 3	+0	4 e	0	0	0.0909	1.	0	1.25
Cr 4	+0	4 e	0	0	0.1818	1.	0	1.25
Cr 5	+0	4 e	0	0	0.2723	1.	0	1.25
Cr 6	+0	4 e	0	0	0.364	1.	0	1.25
Cr 7	+0	4 e	0	0	0.4543	1.	0	1.25
Cr 8	+0	4 h	0	0.5	0.0684	1.	0	1.25
Cr 9	+0	4 h	0	0.5	0.1589	1.	0	1.25

Cr	10	+0	4	h	0	0.5	0.5227	1.	0	1.25
Cr	11	+0	4	h	0	0.5	0.6131	1.	0	1.25
Cr	12	+0	4	h	0	0.5	0.7047	1.	0	1.25
Ge	1	+0	4	g	0.679	0.179	0.25	1.	0	0.9
Ge	2	+0	8	i	0.239	0.348	0.0132	1.	0	0.9
Ge	3	+0	8	i	0.843	0.208	0.04	1.	0	0.9
Ge	4	+0	8	i	0.313	0.167	0.066	1.	0	0.9
Ge	5	+0	8	i	0.677	0.327	0.0922	1.	0	0.9
Ge	6	+0	8	i	0.159	0.298	0.1184	1.	0	0.9
Ge	7	+0	8	i	0.778	0.153	0.1442	1.	0	0.9
Ge	8	+0	8	i	0.348	0.258	0.1712	1.	0	0.9
Ge	9	+0	8	i	0.783	0.342	0.1976	1.	0	0.9
Ge	10	+0	8	i	0.163	0.196	0.224	1.	0	0.9

*end for ICSD #43049